N° d'ordre : 26

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Maurice COLETTE

Ingénieur-Chimiste I. C. B.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des Propriétés Chimiques du Chlorure de Nitrosyle : Etude des Nitrosochlorures de l'Indène et de ses Homologues

---

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

SOUTENUES LE 6 MAI 1968 , DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. **R. JACQUEMAIN** (Doyen)	Président
R. PERROT	Examinateurs
J. BERNARD	
E. CERUTTI	
A. JACOT - GUILLARMOD	

N° d'ordre : 26

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Maurice COLETTE

Ingénieur-Chimiste I. C. B.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des Propriétés Chimiques du Chlorure de Nitrosyle : Etude des Nitrosochlorures de l'Indène et de ses Homologues

---

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

SOUTENUES LE 6 MAI 1968 , DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM.	**R. JACQUEMAIN** (Doyen)	Président
	R. PERROT	Examinateurs
	J. BERNARD	
	E. CERUTTI	
	A. JACOT - GUILLARMOD	

N° d'ordre : 24

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ
DE BESANÇON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Maurice COLETTE

Ingénieur Chimiste I. C. B.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des Propriétés Chimiques du Chlorure de Nitrosyle : Etude des Nitrosochlorures de l'Indène et de ses Homologues

---

UNIV. LEIDEN BIBL.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

SOUTENUES LE 6 MAI 1958 , DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. R. JACQUEMAIN (Doyen) — Président

R. PERROT

J. BERNARD — Examinateurs

E. CERUTTI

A. JACOT-GUILLARMOD

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE BESANCON

DOYEN HONORAIRE : M. GLANGEAUD

PROFESSEURS HONORAIRES : MM. BAILLAUD, DUFFIEUX, THIRY
TRILLAT, UEBERSFELD, VINCENSINI

MAITRE DE CONFERENCES HONORAIRE : M. GRANIER

DOYEN	M. JACQUEMAIN	Chimie Appliquée
ASSESSEUR	M. THIEBAUT	Géologie Minéralogie
PROFESSEURS	M. TRONCHET	Botanique
	M. CHATELET	Mathématiques
	M. PERROT	Chimie Générale
	M. PLUVINAGE	Physique Théorique
	M. DREYFUSS	Géologie Minéralogie
	M. MESNAGE	Chronométrie
	M. THEOBALD	Paléontologie et Géologie stratigraphique
	M. QUANTIN	Botanique
	M. NAHON	Mécanique Générale
	M. CHALEAT	Mécanique Appliquée
	M. RIPPLINGER	Physiologie animale
	M. BERNARD	Chimie Physique
	M. RIGAL	Mathématiques
	M. VIENOT	Physique Générale
	M. GOMOT	Zoologie
	M. ARBEY	Astronomie
	M. GALATRY	Physique
PROFESSEUR ASSOCIE	M. DEFIX	Mécanique Appliquée
PROFESSEURS SANS CHAIRE	M. POTIER	Physique des Solides
	M. DEVIN	Chimie Générale
	Mlle LEGRAND	Botanique
	M. REAL	Biologie animale
	M. VALLEE	Mathématiques Appliquées
	M. GOUARNE	Mathématiques
	M. CERUTTI	Chimie Appliquée
	M. BONNEAU	Astronomie
	M. THEOBALD J. G.	Spectroscopie Hertzienne
	M. PARIZET	Mathématiques
MAITRES DE CONFERENCES	M. HARTMANN	Physique
	M. ROBERT	Mathématiques
CHARGES D'ENSEIGNEMENT	M. REMOND	Chronométrie
	M. MASSONIE	Mécanique Théorique
	M. HELLEGOUARCH	Mathématiques
	M. BANTEGNIE	Mathématiques
	M. MERIGOUX	Physique
	M. MIELLOU	Mathématiques
	M. OLIVIER	Physique

CONSEILLER ADMINISTRATIF UNIVERSITAIRE M. LAMBERT

A mes parents

A ma femme

A mes enfants

A mon Maître

Monsieur le Professeur Roger PERROT.

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Générale de la Faculté des Sciences de l'Universite de Besançon sous la direction de Monsieur le Professeur Roger PERROT.

Je suis heureux d'exprimer à mon Maître ma profonde gratitude pour la sollicitude, l'intérêt constant avec lesquels il a guidé mes recherches, les précieux conseils qu'il m'a sans cesse prodigués au cours de ce travail et pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire.

J'exprime ma respectueuse reconnaissance à Monsieur le Doyen JACQUEMAIN pour l'appui et la bienveillance dont il a toujours fait preuve à mon égard.

Que Monsieur le Professeur BERNARD et Monsieur le Professeur CERUTTI qui me font l'honneur de participer au Jury de cette thèse, veuillent bien agréer l'expression de ma reconnaissance. Je remercie tout particulièrement Monsieur le Professeur CERUTTI pour l'aide substantielle qu'il m'a apportée pour la réalisation et l'étude des spectres infrarouges.

Il m'est agréable aussi de remercier tous mes camarades de laboratoire.

I N T R O D U C T I O N

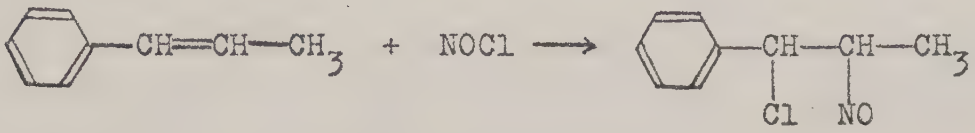
En 1871, BUNGE (1) a étudié l'action du chlorure de nitrosyle sur l'amylène. De nombreux chercheurs se sont ensuite intéressés au mécanisme de fixation du chlorure de nitrosyle sur les composés éthyléniques. Citons TILDEN (2), WALLACH (3) et (3 bis), BAEYER (4), IPATIEV (5), TUOT (6), PERKIN (7), KLAGES (8), STRAUS et EKHARD (9). Cette étude a été approfondie surtout par M. R. PERROT (10) et ses élèves, HOLBEIN (11) en série styrolénique et stilbénique, WODEY (12) dans la série du diphényl-1-1-éthylène, CABUT (13) en série aliphatique, CALVEZ (14) dans la série des polyhalogénoéthylènes, VÜCHNER (15) dans la série d'hydrocarbures à chaîne latérale éthylénique dérivés de la tétraline, Mme DOUCET-BAUDRY (17) dans la série des diarylalcènes.

D'une manière générale, lorsqu'on fait réagir le chlorure de nitrosyle sur un composé éthylénique, il se forme un produit d'addition appelé nitrosochlorure, accompagné souvent de réactions secondaires qui peuvent être des chlorurations, des oxydations, des nitrosations et même des nitrations.

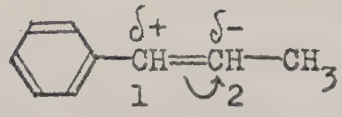
Ce mécanisme d'addition comme l'indique INGOLD (18) obéit à la règle de MARKOVNIKOV , c'est-à-dire que si on considère le chlorure de nitrosyle $|\underline{O}{=}\overline{N}\!-\!\overline{Cl}|$ réagissant comme du chlorure de nitrosonium $\left[|\underline{O}{=}\overline{N}|\right]^{\oplus}\,Cl^{\ominus}$, le cation nitrosonium joue le rôle de particule électrophile et l'anion Cl^- nucléophile se fixe sur l'atome de carbone le moins hydrogéné. Ainsi, par exemple, dans le cas du propylène on peut écrire :

$$CH_3\!-\!\overset{\delta\oplus}{CH}\!=\!\overset{\delta\ominus}{CH_2} + NOCl \longrightarrow CH_3\!-\!\underset{Cl}{CH}\!-\!\underset{NO}{CH_2}$$

Dans le cas où les deux atomes de carbone de la double liaison éthylénique sont porteurs du même nombre d'atomes d'hydrogène, M. R. PERROT et HOLBEIN (11) ont montré, en prenant comme exemple le propénylbenzène $C_6H_5-CH=CH-CH_3$, que le chlorure de nitrosyle se fixe de la manière suivante :

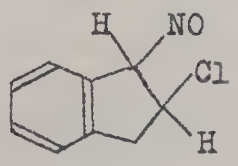


On peut penser que la double liaison est polarisée comme le montre la figure :

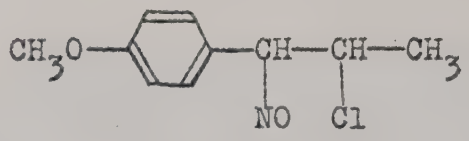


c'est-à-dire que les effets inductifs répulsifs des groupements phényle et méthyle entrent en opposition. Comme l'effet répulsif du noyau benzénique est plus grand que celui du groupe méthyle, les électrons seront finalement repoussés sur le carbone 2. Le cation nitrosonium jouant le rôle de particule électrophile s'y fixera.

STRAUS et EKHARD (9) dans leur étude du nitrosochlorure de l'indène, donnaient à celui-ci la structure (I) sans la vérifier, se basant sur la formule du nitrosochlorure de l'anéthol (II) que WALLACH affirme avoir établi clairement.



(I)



Signalons cependant que STRAUS et EKHARD en 1925 doutent de l'exactitude de cette formule tandis que WALLACH dès 1904 donnait une formule correcte pour le nitrosochlorure du méthyl-3 indène.

Ceci vérifie le rapprochement qu'on est en droit de faire entre l'indène et le propénylbenzène.

Il est connu depuis longtemps (19) que de nombreux composés C-nitrosés répondant à la formule générale R—N=O montrent par une transformation de leur état, des colorations surprenantes. Ils se présentent à l'état solide sous forme de cristaux incolores et donnent des solutions et une phase fondue colorées en vert-bleu intense. A l'état de vapeur sous une épaisseur suffisante, ils présentent une coloration bleue constante caractéristique.

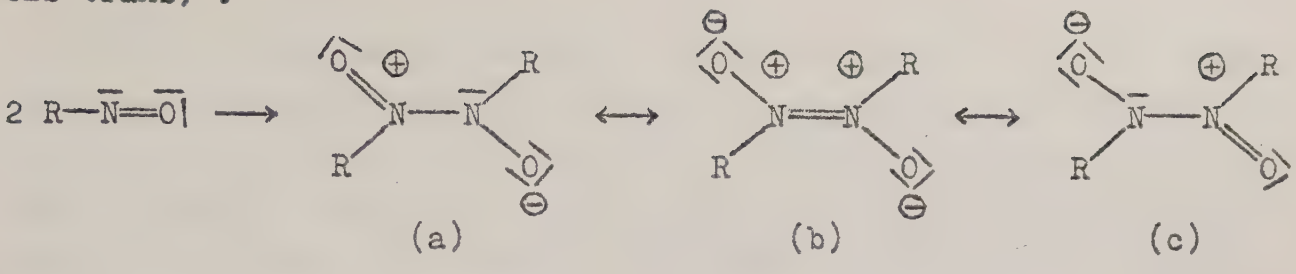
Depuis la découverte des composés nitrosés par BAEYER (4) on s'est demandé quel était le lien existant entre les colorations observées et la constitution de ces composés. PILOTY (19), le premier, a montré que les molécules des composés nitrosés s'associaient en dimères à l'état solide, car la détermination de leur poids moléculaire donnait toujours des valeurs supérieures à l'unité mais inférieures à 2. A sa suite, BAMBERGER (23), a montré que dans les solutions, on avait l'équilibre 2 R—N=O $\rightleftharpoons$ $(R—N=O)_2$. PILOTY (19) s'est aperçu que lorsqu'on déplaçait l'équilibre vers le dimère, la coloration bleue diminuait. Il en conclut que seuls les monomères R—N=O étaient responsables des colorations observées et que les cristaux incolores n'étaient formés que de dimères.

Nos nitrosochlorures dérivés de nos hydrocarbures indéniques se présentent en solution de couleur verdâtre et cristallisent sous forme de cristaux incolores.

L'étude spectrale infrarouge de ces derniers montre que la bande d'absorption relative à la vibration de valence du groupement N=O se situe dans la région des 1200-1300 cm^{-1} caractéristique des dimères et non dans la région des 1400-1500 cm^{-1} caractéristique des monomères.

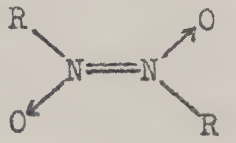
Si on admet avec LÜTTKE (21) et TARTE (22) que c'est par l'atome d'azote des groupements N=O que s'effectue l'association des monomères, on peut représenter ainsi la formation des dimères : (isomèrie

cis-trans) :

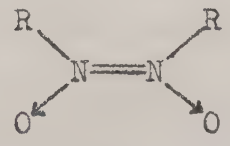


(a) (b) (c)

la formule (b) s'écrivant schématiquement :

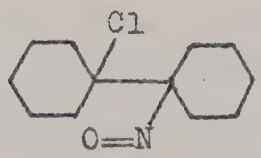


auquelle correspond la forme cis :



[dédoublement des bandes infrarouge pour la forme cis (non symétrique par rapport au centre)].

On comprend que lorsque R représentera des chaînes ou des cycles importants, l'obtention des nitrosochlorures sous forme de dimères (cristaux) ne sera pas toujours possible à cause de l'empêchement stérique. LÜTTKE cite un seul exemple, le nitrosochlorure du bicyclohexylidène :



Si certains nitrosochlorures, dont le groupement NO est fixé sur un atome de carbone possédant un atome d'hydrogène, ce qui est souvent le cas ici, se présentent sous forme d'oxime chlorée, il semble que ça ne soit pas le cas pour les nôtres, car l'identification du groupement oximino par l'essai de BAMBERGER n'a pas été possible. En outre, dans aucun spectre infrarouge des nitrosochlorures on n'a pu déceler la présence de la bande relative à la vibration de valence du groupement hydroxyle.

Pour la préparation de nos nitrosochlorures, nous avons utilisé la méthode consistant à préparer d'avance le chlorure de nitrosyle et à l'envoyer, au moment de la réaction, au sein d'une solution (éther et chloroforme) refroidie entre -50º et -20º. On n'introduit ainsi, que le réactif nécessaire à la réaction, ce qui n'est pas le cas lorsqu'on produit le chlorure de nitrosyle au sein du milieu réactionnel par emploi du nitrite d'amyle.

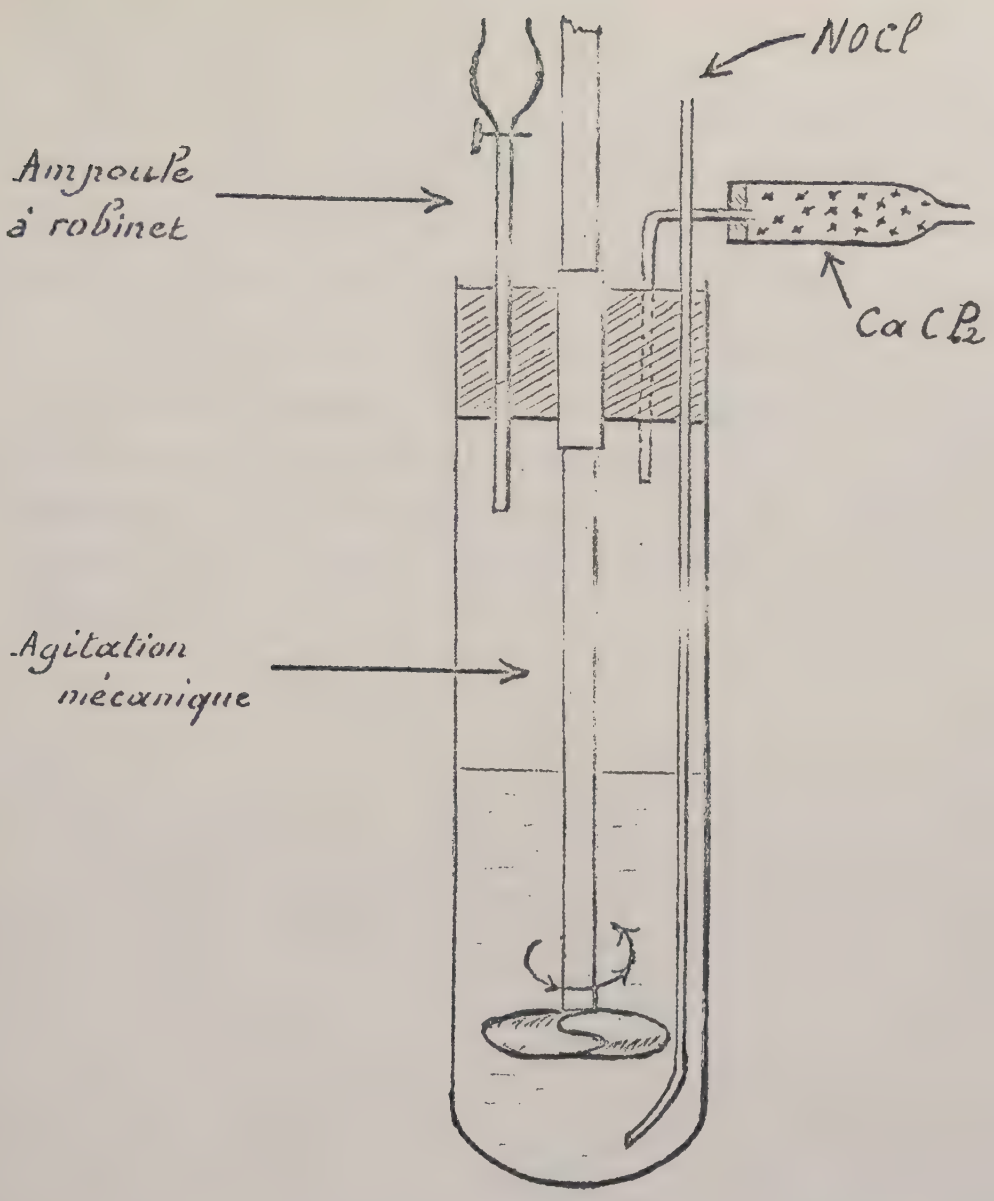
Nous avons construit, pour nos synthèses, un appareil très simple et très efficace consistant en un gros tube de verre pyrex, muni d'une agitation mécanique, placé dans un vase de Dewar et refroidi par un mélange d'acétone et de neige carbonique. On le munit d'un tube plongeant au sein de la solution et par lequel arrive NOCl et d'une ampoule à robinet pour des additions éventuelles en cours de réaction.

La communication avec l'extérieur se fait au moyen d'une cartouche de $CaCl_2$. Le système présente deux avantages, d'abord un réglage très souple de la température et une grande diffusion du chlorure de nitrosyle au sein du milieu réactionnel.

Nous avons été contraint d'opérer à basse température par l'instabilité des nitrosochlorures obtenus. Peu de nitrosochlorures se conservent à la température ambiante et même à 0º. Certains ne présentent pas de point de fusion net à cause d'une décomposition thermique.

L'action d'amines telles que la pipéridine ou la cyclohexylamine sur les nitrosochlorures permet en général l'obtention de nitrolamines caractérisant l'hydrocarbure. Seule la nitrolpipéridine de l'indène a été décrite. STRAUS et EKHARD (9) l'ont obtenue par courte ébullition du nitrosochlorure avec 2,5 moles de pipéridine dans une solution d'alcool éthylique. Nous avons noté que cette réaction se faisait avec un meilleur rendement dans le benzène.

Cette action de la pipéridine et de la cyclohexylamine se fait très bien avec le nitrosochlorure de l'indène, moins bien avec ceux des méthylindènes et des éthylindènes.



Nous avons hydrogéné nos nitrosochlorures afin d'obtenir les amines correspondantes.

Cette hydrogénation se fait avec un bon rendement sous pression en présence de nickel de Raney et en utilisant le méthanol comme milieu réactionnel.

Au cours de l'hydrogénation des nitrosochlorures, il se produit à la fois l'hydrogénolyse de l'atome de chlore et la réduction du groupement nitroso en amine. Cette réaction nous a permis de connaître la formule exacte de nos nitrosochlorures car les aminoindanes ont été largements étudiés.

La méthode d'hydrogénation utilisée par M. R. PERROT et WODEY, consistant à la réduction des nitrosochlorures par le tétrahydruro-aluminate de lithium dans l'éther anhydre, ne nous a pas donné satisfaction à cause d'une résinification intense.

Nous allons présenter ce travail ainsi :

Dans la première partie nous décrirons les méthodes de préparation de nos hydrocarbures indéniques. Dans la seconde partie, nous étudierons les nitrosochlorures et composés dérivés. Enfin, nous terminerons par une étude spectrale infrarouge de quelques uns de nos composés.

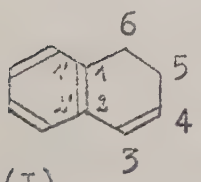
PREPARATION ET PROPRIETES DES HYDROCARBURES INDENIQUES

PARTIE THEORIQUE

Généralités. Nomenclature.

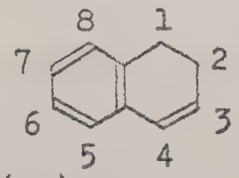
L'indène ou benzocyclopentadiène peut être considéré comme l'homologue inférieur du benzo-1-2 cyclohexadiène-1-3 (formule I) plus connu sous le nom de dihydro-1-2 naphtalène ou Δ_1 dialine (formule II).

Par hydrogénation catalytique, la dialine conduit à la tétraline et l'indène à l'indane.



(I)

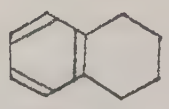
Benzo-1-2 cyclohexadiène-1-3.



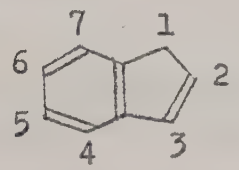
(II)

Δ_1 dialine ou dihydro-1-2 naphtalène

$\xrightarrow{H_2}$

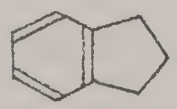


Tétraline



Indène

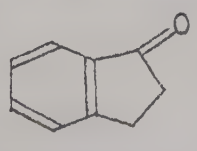
$\xrightarrow{H_2}$



Indane

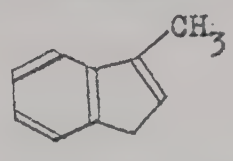
En ce qui concerne la nomenclature, on utilise la numérotation donnée par la convention de Londres en 1947 (Nomenclature U. I. C. P. A. Juillet 1957), c'est-à-dire qu'on numérote le noyau indénique à partir de l'atome de carbone le plus hydrogéné du cycle pentagonal.

Remarque : Cette nomenclature fait que par réaction de Grignard, l'indanone-1 donne naissance au méthyl-3 indène.



Indanone-1

Réaction Grignard (CH_3Br)



Méthyl-3 indène

Obtention des hydrocarbures indéniques.

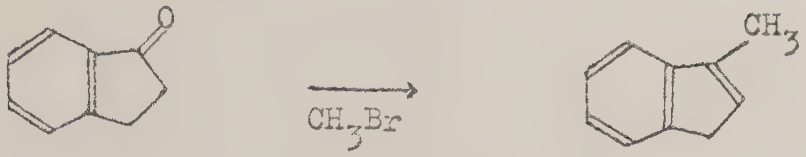
En vue d'une étude approfondie des composés obtenus par action du chlorure de nitrosyle sur le noyau indénique, nous avons préparé un certain nombre d'alkylindènes.

Tout naturellement nous avons pensé d'abord à obtenir les méthylindènes, ceci nous permettant une étude systématique des schémas d'addition de notre réactif. Les méthyl-2 et 3 indènes possédant un groupe méthyle sur la double liaison du noyau pentagonal ont été étudiés depuis longtemps et leurs méthodes de préparation sont très nombreuses. Ainsi par exemple le méthyl-3 indène a été préparé par STOERMER et LAAGE (24) par action de l'acide sulfurique à 10 % à l'ébullition, dans une atmosphère inerte sur le méthyl-1 indanol-1, par MARCKWALD (25) par action de l'iodure de méthyle sur l'indène, par PECHMANN (26) par action de la chaux sodée au rouge sur l'acide méthyl-3 indène carboxylique-2, par MILLER et RHODE (27) par action de l'acide sulfurique concentré sur la phényl-4 butanone-2, etc ... Le méthyl-2 indène a été préparé par BRAUN, KRÜBER et DANZIGER (28) par décomposition thermique de l'hydroxyde d'ammonium quaternaire correspondant et de l'indène, et par chauffage du méthyl-2 chloro-2 indane avec la quinoléine, etc ... (Traité de Chimie Organique. Grignard, Tome XVII, page 832).

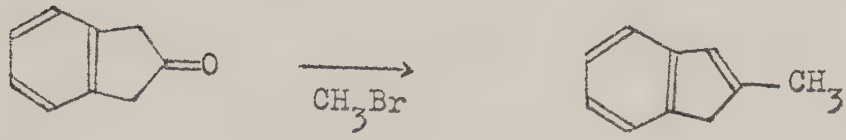
Par contre, les autres méthylindènes ont été peu étudiés (29). Pour les obtenir, on ne dispose pratiquement que d'une seule méthode : l'hydrogénation catalytique des indanones méthylées correspondantes.

Pour tous nos hydrocarbures indéniques nous sommes donc partis des indanones. Par hydrogénation des méthylindanones nous avons obtenus les méthylindènes correspondants et par réaction de Grignard avec CH_3Br, les diméthylindènes. (Notons que les méthyl-2 et 3 indènes s'obtiennent par réaction de Grignard à partir des indanones-1 et 2).

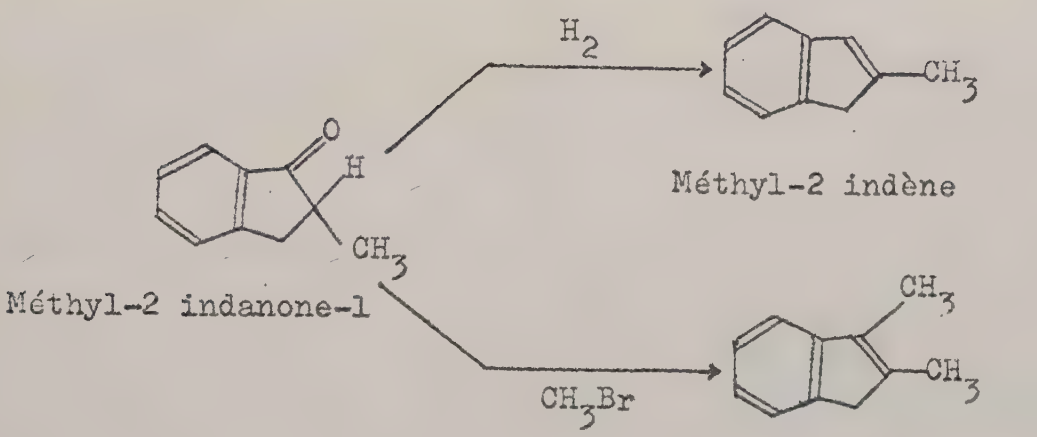
Méthyl et diméthylindènes préparés.



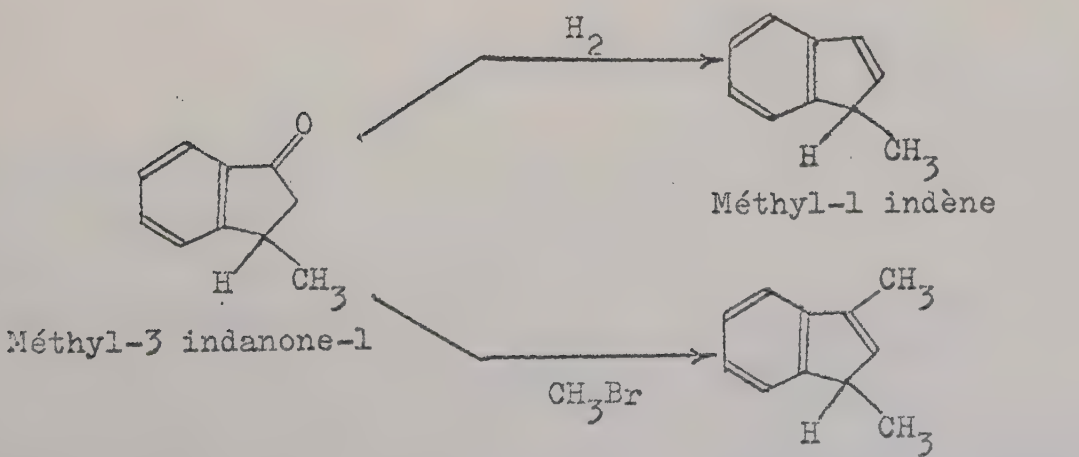
Indanone-1 — Méthyl-3 indène



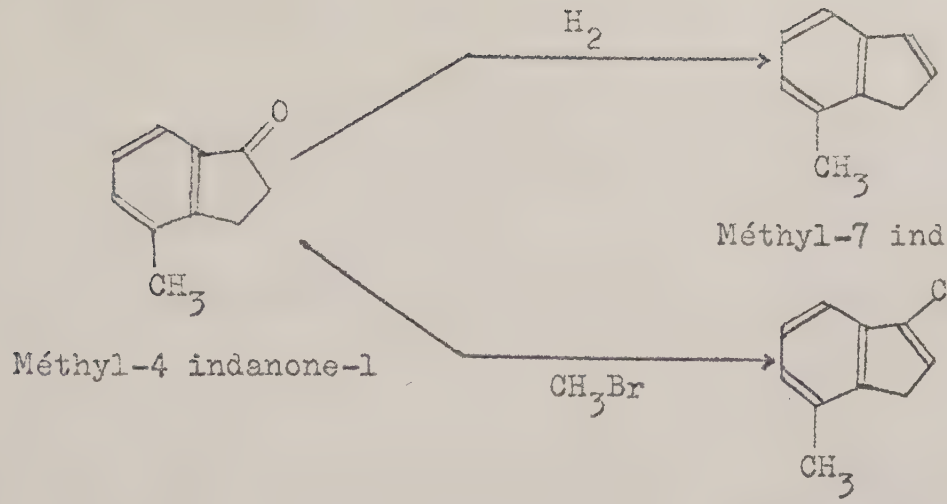
Indanone-2 — Méthyl-2 indène

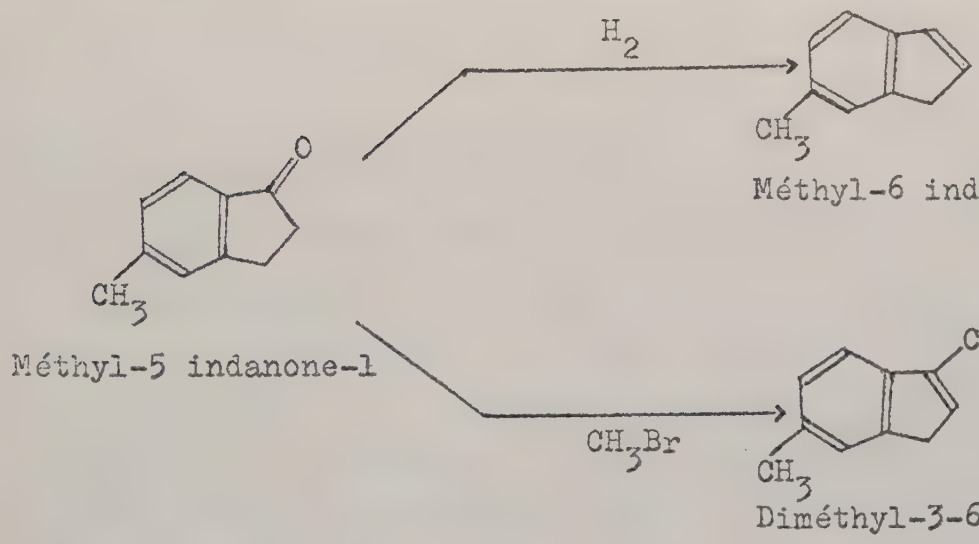


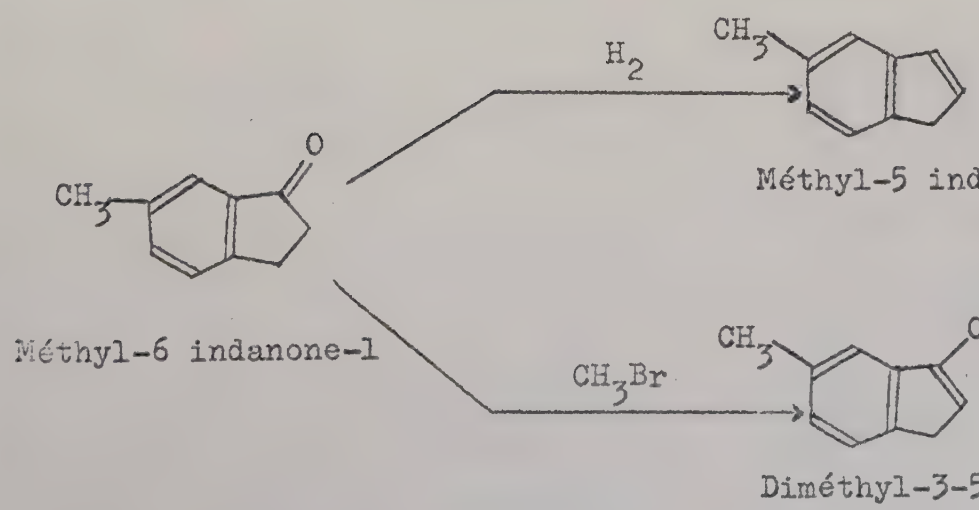
Méthyl-2 indanone-1 — Méthyl-2 indène — Diméthyl-2-3 indène



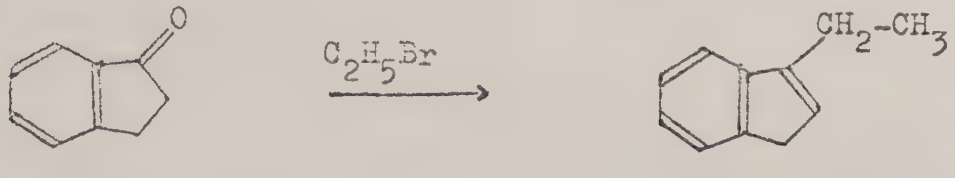
Méthyl-3 indanone-1 — Méthyl-1 indène — Diméthyl-1-3 indène


H2
O
CH3
CH3
Méthyl-7 indène
Méthyl-4 indanone-1
CH3Br
CH3
CH3
Diméthyl-3-7 indène

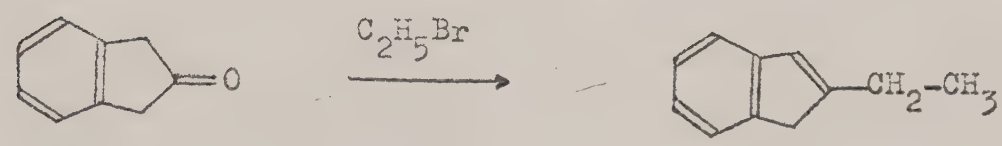

H2
CH3
Méthyl-6 indène
O
CH3
Méthyl-5 indanone-1
CH3Br
CH3
CH3
Diméthyl-3-6 indène


CH3
H2
Méthyl-5 indène
O
CH3
Méthyl-6 indanone-1
CH3Br
CH3
CH3
Diméthyl-3-5 indène

Nous avons préparé aussi les éthyl-3 et 2 indènes.



Indanone-1 Ethyl-3 indène

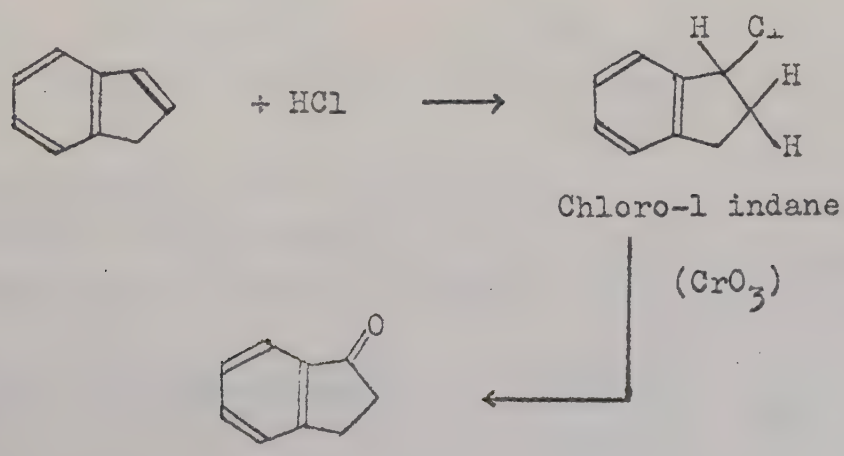


Indanone-2 Ethyl-2 indène

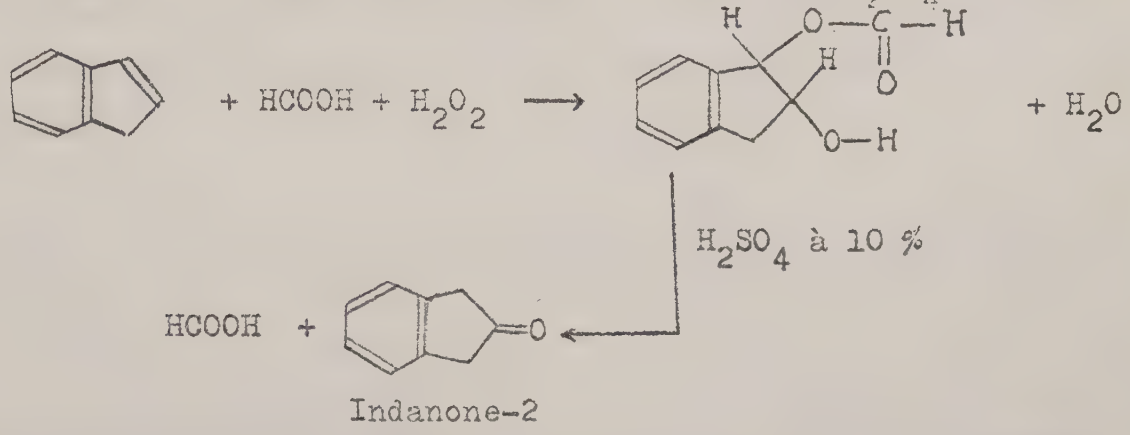
Obtention des indanones de départ.

Voyons rapidement comment nous avons obtenus nos indanones.

L'indanone-1 est un produit très courant, aussi avons-nous utilisé, pour nos synthèses, le produit commercial. (Notons cependant qu'il aurait été facile de l'obtenir au laboratoire par la méthode de PACAUD et ALLEN (30) en traitant l'indène technique par l'acide chlorhydrique sec et gazeux et en oxydant ensuite le chloro-1 indane obtenu par le trioxyde de chrome.

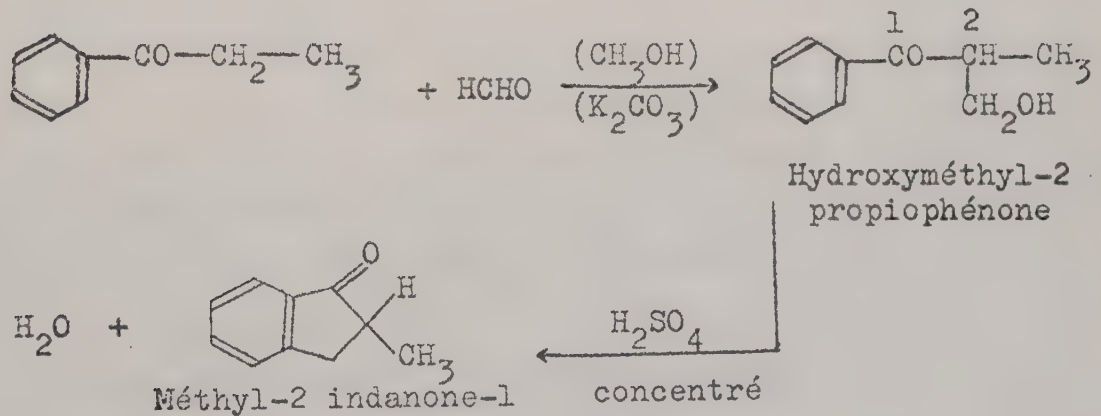


L'indanone-2. Nous avons préparé l'indanone-2 suivant la méthode de MOUSSERON (32), modifiée par MARECHAL, BASSELIER et SIGWALT (50). On prépare d'abord l'ester monoformique de l'indanediol-1-2 par action du peroxyde d'hydrogène à 40 % sur une solution d'acide formique et d'indène à 0º, puis on hydrolyse l'ester par H_2SO_4 à 10 %.



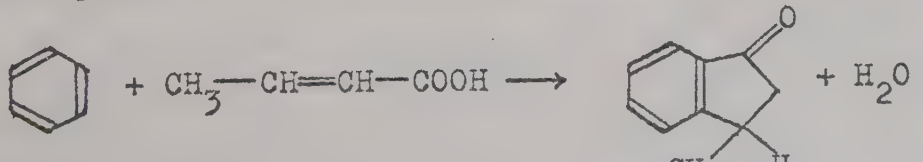
Indanone-2

Méthyl-2 indanone-1. Nous avons utilisé la méthode de FUSON et REYNOLD (33) modifiée par COLONGE et WEINSTEIN (34) consistant à condenser la propiophénone avec le paraformaldéhyde et l'alcool méthylique en présence du carbonate de potassium puis à déshydrater l'alcool α-benzoylpropylique obtenu par l'acide sulfurique concentré.



Méthyl-2 indanone-1

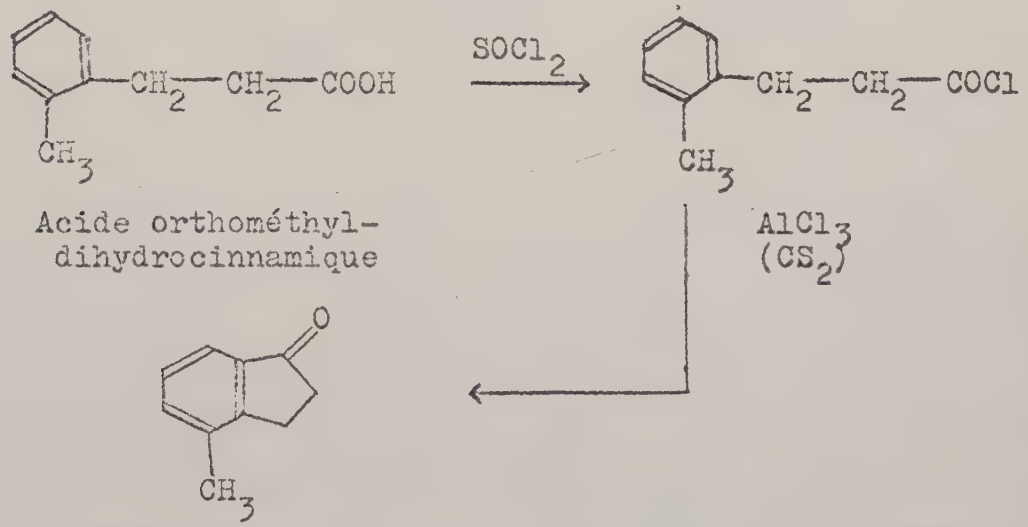
Méthyl-3 indanone-1. Nous avons préparé cette indanone par la méthode de YARBORO, KARR et ESTEP (35) consistant à condenser l'acide crotonique avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium.



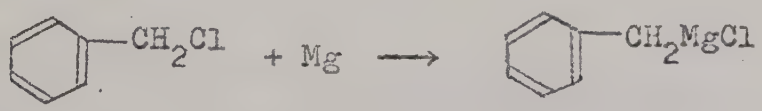
Méthyl-3 indanone-1

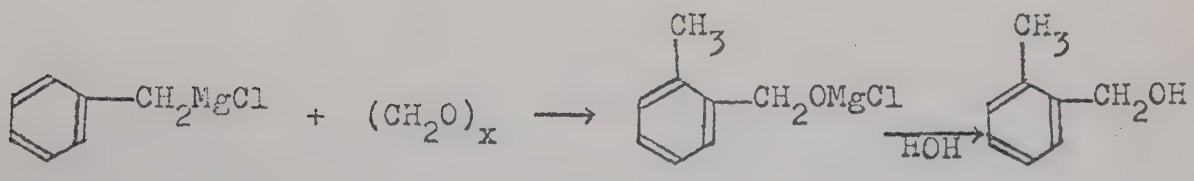
Méthyl-4 indanone-1, méthyl-5 indanone-1, méthyl-6 indanone-1.

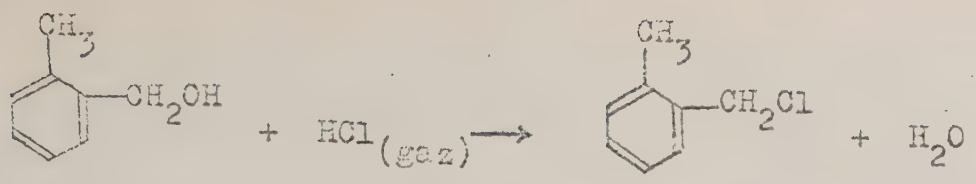
Ces trois cétones sont obtenues par cyclisations respectives des acides ortho, méta et paraméthyldihydrocinnamiques dans le sulfure de carbone en présence de $AlCl_3$ (on facilite la réaction en passant par l'intermédiaire du chlorure d'acide grâce au chlorure de thionyle. (Méthode de REISCHTIG et COHEN (36) modifiée par MARTIN et FIESER (37).



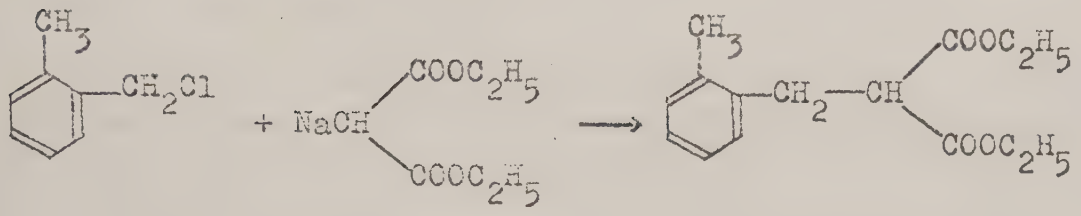
Méthyl-4 indanone-1. L'acide orthométhyldihydrocinnamique est préparée selon la méthode de PLATTNER (38). On traite le chlorure d'orthoxyle par du malonate d'éthyle. On obtient un di-ester malonique qui est saponifié. Après acidification, on obtient l'acide malonique correspondant. Celui-ci est décarboxylé par distillation et nous donne l'acide orthométhyldihydrocinnamique.

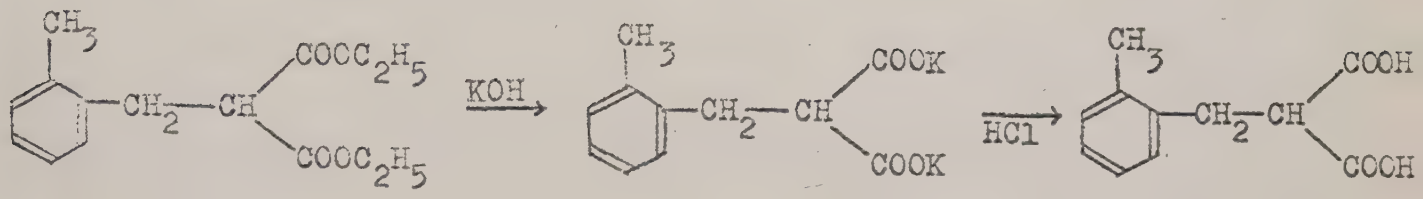


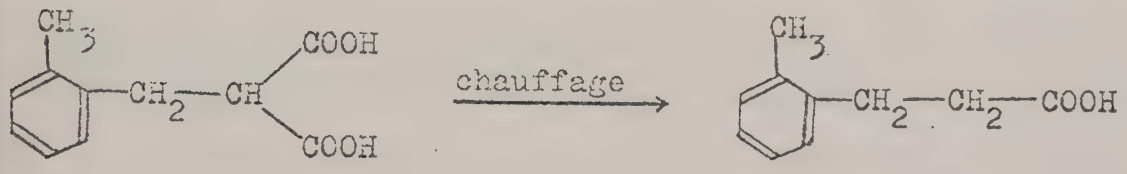




Chlorure d'orthoxylyle

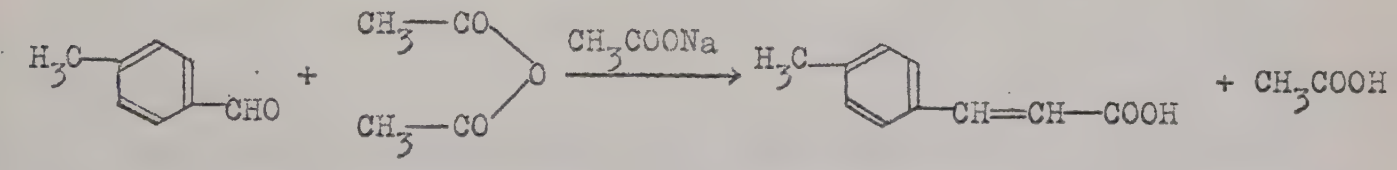


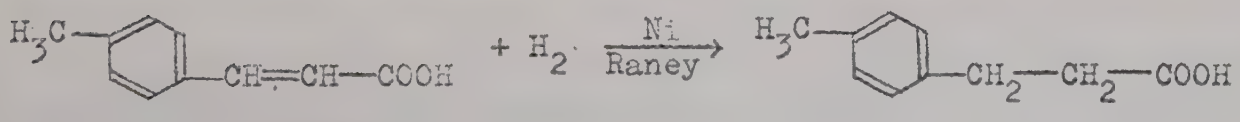




Acide o-méthyldihydrocinnamique

Les acides para et métaméthyldihydrocinnamiques sont préparés par la méthode de MILLER (39). On réalise la réaction de Perkin en condensant l'aldéhyde méta ou paratoluique avec l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium.





Acide p-méthylcinnamique

Acide p-méthyldihydrocinnamique

La méthyl-7 indanone-1 n'a pu être obtenue et nous n'avons rien trouvé dans la littérature la concernant.

Propriétés physiques des indanones obtenues.

Les méthyl-2 et 3 indanone-1 sont des liquides visqueux, légèrement jaunâtres à odeur menthée.

Les autres indanones sont solides. Elles se présentent sous la forme de corps d'aspect gras tachant le papier et ont un point de fusion inférieur à 100º.

Toutes ces cétones sont peu solubles dans l'eau (ce qui permet de les isoler par entraînement à la vapeur) mais très solubles dans l'éther et l'alcool. On ne peut les conserver trop longtemps à l'air et à la lumière, car elles se transforment plus ou moins rapidement en résine noirâtre au point de fusion très élevé (350º).

Réaction des indanones avec les composés organomagnésiens. Obtention des hydrocarbures indéniques correspondants.

Lorsqu'on fait agir un composé organomagnésien sur une indanone on obtient l'indanol correspondant, par hydrolyse. L'hydrolyse par l'acide chlorhydrique, méthode générale pour l'obtention des carbinols n'a pu être utilisée ici car il se produisait une polymérisation importante, même en solution acide diluée. Nous avons donc été amené à prendre un réactif moins énergique : le chlorure d'ammonium. Si la résinification existe toujours, elle est fortement diminuée, par contre une grande partie de l'hydroxyde de magnésium apparu n'est pas dissous et nous avons eu quelques difficultés à le séparer par filtration de la solution.

Les carbinols formés sont facilement déshydratables par action de la chaleur. Nous n'avons jamais pu isoler aucun d'eux car lorsqu'on a voulu les distiller sous pression réduite, la distillation s'est toujours faite sur un grand intervalle de température avec les signes caractéristiques d'une déshydratation accompagnée d'une résinification

importante. Ces résultats sont à rapprocher de ceux de GRIGNARD (40) et de VUCHNER (15) dans la série naphtalénique et de PLATTNER (38) dans la série indénique qui n'ont pu isoler les carbinols intermédiaires.

COLONGE (34), cependant, a réussi à isoler le diméthyl-2-3 indanol-3, mais nous n'avons jamais pu l'obtenir pur.

La déshydratation des alcools en hydrocarbures éthyléniques est courante et de nombreuses méthodes ont été préconisées. Les alcools sont sensibles à la chaleur et GRIGNARD (40) a utilisé cette méthode pour la déshydratation de nombreux carbinols, mais nous n'avons pas pu la mettre en pratique car, comme nous venons de le voir, nos indanols se résinifient lorsqu'on les chauffe. Nous avons alors essayé les réactifs acides, l'acide oxalique anhydre par chauffage à 150º, l'acide sulfurique 6 N à 120º (41), l'acide orthophosphorique et les acides polyphosphoriques à une température plus basse (42), l'acide acétique chaud (43), mais avec tous l'indanol se résinifiait aux trois quarts. Nous avons bien essayé la méthode par distillation en présence de sulfate acide de potassium (43) ou de potasse caustique solide mais comme il faut chauffer fortement nous retrouvons une polymérisation importante due de toute façon à la chaleur.

C'est la méthode à l'acide oxalique en solution aqueuse à 10-20 % par chauffage à reflux pendant 2 heures qui nous a donné les meilleurs résultats (35). Seule une petite quantité de produit se trouve résinifié, mais, inconvénient de la méthode, il reste souvent des traces de carbinol dans l'hydrocarbure comme l'ont montré certains spectres infrarouges.

Nous voyons donc la grande sensibilité des indanols d'une part à la chaleur et d'autre part aux réactifs acides. Cela nous a particulièrement gêné dans nos synthèses car nous avons toujours eu une perte importante de produit par résinification, soit dans l'hydrolyse des composés magnésiens, soit dans la déshydratation des indanols. De fait, pour avoir des produits purs, nous avons été contraint de perdre volontairement une partie importante de nos hydrocarbures.

Hydrogénation directe des indanones. Obtention des hydrocarbures indéniques correspondants.

Nous avons hydrogéné respectivement les méthyl-3,4,5 et 6 indanones en vue d'obtenir les méthyl-1,7,6 et 5 indènes. Intermédiairement il se forme les méthyl-3,4,5 et 6 indanols.

Nous avons utilisé la méthode de YARBORO (35), c'est-à-dire hydrogénation de nos indanones avec le nickel de Raney à une pression de 50 kg et une température de 80º dans l'alcool méthylique.

Cette hydrogénation marche très bien. Nous avons eu cependant quelques ennuis avec les méthyl-4,5 et 6 indanones car celles-ci étaient imprégnées de quelques traces de sulfure de carbone résultant de la cyclisation des acides méthyldihydrocinnamiques correspondants ; ce CS_2 empoisonnait notre catalyseur et nous avons eu quelques difficultés à nous en débarasser.

Les indanols obtenus ici sont un peu plus stables que ceux issus des réactions magnésiennes mais nous ne pouvons toutefois pas les conserver très longtemps car ils se résinifient très rapidement, aussi nous n'avons pas cherché à les isoler.

Nous avons essayé, sur ces indanols, différentes méthodes de déshydratation. Les méthodes par les acides ont donné là aussi une forte polymérisation, quant à celle de l'hydrogénosulfate de potassium, si elle a donné de meilleurs résultats qu'avec les indanols "magnésiens' elle a provoqué cependant une résinification non négligeable.

Nous avons utilisé là aussi la méthode de déshydratation par une solution aqueuse d'acide oxalique à 20-30 %.

Propriétés des hydrocarbures indéniques obtenus.

Les hydrocarbures indéniques que nous avons préparés sont des liquides plus ou moins visqueux. Ils distillent en donnant des liquides incolores devenant très rapidement jaunes en abandonnant un résidu résinifié non distillable.

Ces produits sont solubles dans le benzène, l'éther, le chloroforme, etc ... Les mesures de masse moléculaire par cryoscopie ont été faites en solution benzénique.

Ces hydrocarbures donnent, avec l'acide sulfurique concentré, des solutions rouge bordeaux à fluorescence vert pâle.

Propriétés chimiques.

Dans les hydrocarbures indéniques, le noyau aromatique à toutes les propriétés fondamentales du noyau benzénique, mais l'individualité chimique de ces hydrocarbures se concentre dans la particularité du noyau pentagonal. Celui-ci possède une double liaison éthylénique, laquelle, d'une part, additionne avec avidité un grand nombre de réactifs et d'autre part, se prête à la polymérisation sous l'action de certains autres.

Nous avons examiné successivement :

La polymérisation. Sous l'influence de certains agents, deux ou plusieurs molécules d'un hydrocarbure indénique se saturent sur la double liaison et donnent des polymères. KRAEMER et SPILKER (45) ont montré que tout acide en particulier concentré était un agent de polymérisation actif. Il en est de même du chlorure d'aluminium.

Sous l'action de la chaleur, en particulier en présence de lumière, une polymérisation importante a lieu. Ceci nous a beaucoup gêné pour l'obtention de nos hydrocarbures purs, car par distillation sous pression réduite, nous avons perdu une partie importante de nos produits. Même à la température ordinaire et à l'obscurité on note une certaine polymérisation (46).

L'action du brome. Le caractère chimique principal des produits de déshydratation des carbinols est la non-saturation, mise en évidence par la décoloration d'une solution de brome qui permet immédiatement, au cours d'une préparation, de distinguer l'hydrocarbure du carbinol.

La fixation du brome sur une double liaison est rapide et généralement le dosage montre qu'elle est quantitative, mais dans certains cas, d'autres réactions s'ajoutent à celle-ci.

La méthode de MAC ILHINEY (47) n'a pas donné de résultats corrects avec nos hydrocarbures éthyléniques ; les valeurs observées de la double liaison du noyau pentagonal ont toujours été très faibles et différentes d'un essai à l'autre.

Il semble que la très grande réactivité du noyau indénique envers le brome pour donner un dérivé monobromé, soit la cause principale de cet échec. VÜCHNER (15) dans son étude des hydrocarbures dérivés de la tétraline a rencontré des difficultés identiques.

Hydrogénation. L'hydrogénation de nos hydrocarbures indéniques nous a permis, d'une part de doser la double liaison éthylénique du noyau pentagonal, d'autre part d'obtenir les hydrocarbures indaniques correspondants.

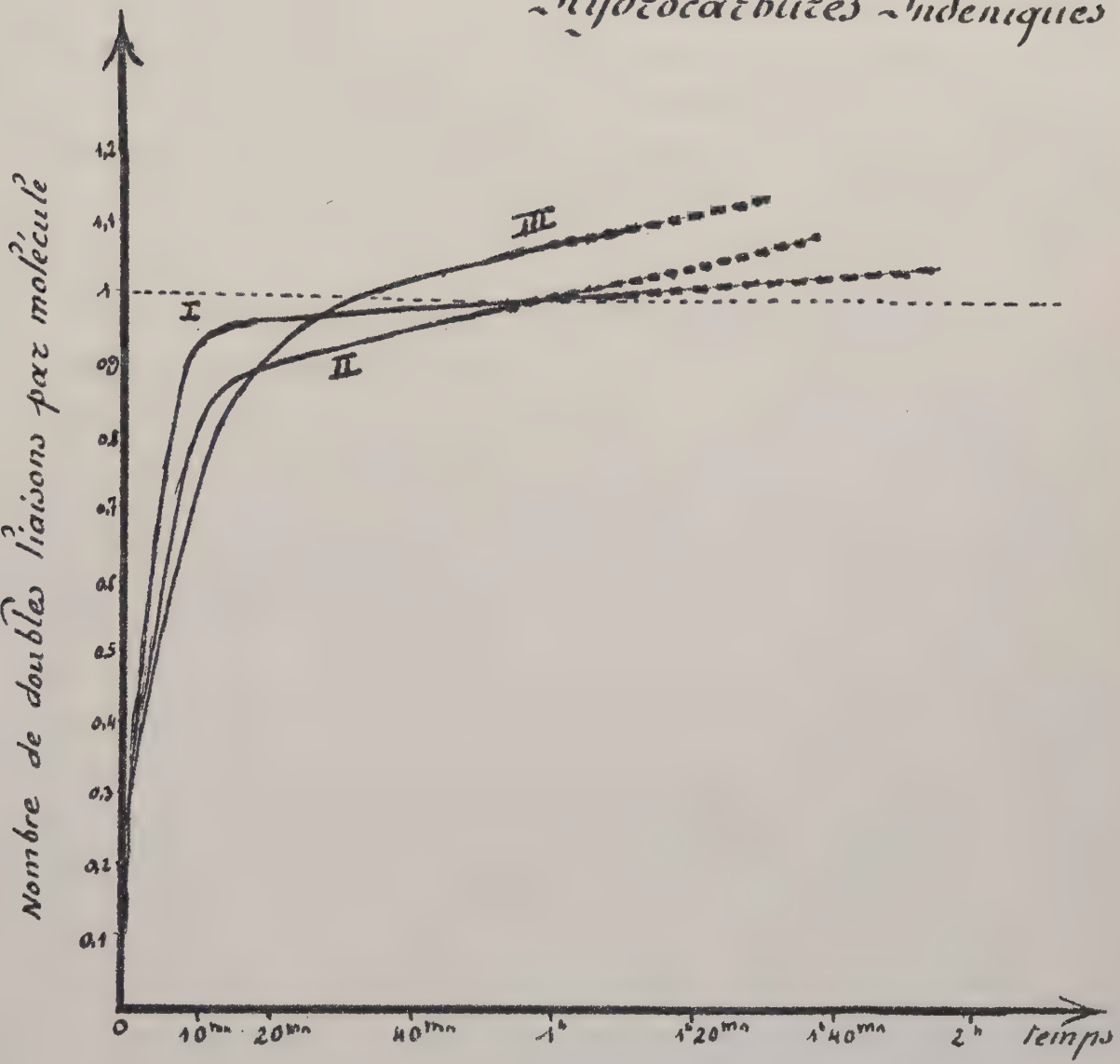
a) - Dosage des doubles liaisons.

La méthode de MAC ILHINEY posant trop de problèmes, nous avons utilisé la méthode de semi-microhydrogénation qui nous a donné des résultats constants.

Ce procédé consiste à agiter, en présence d'hydrogène à la pression et à la température ambiante, 100 mg de substance dans 5 cm^3 d'acide acétique en présence de palladium fixé sur du charbon actif. L'observation d'une burette graduée reliée au réservoir à réaction, permet de lire à chaque instant le volume d'hydrogène fixé.

La fixation est rapide au début puis décroît progressivement pour s'annuler après un temps variable de une à deux heures. Les valeurs obtenues sont généralement légèrement inférieures à l'unité mais quelquefois on peut atteindre la valeur de 1,1 à 1,2, ce qui montrerait que les produits correspondants n'ont pas été isolés à l'état parfaitement pur, (traces de cétone ayant servies à la préparation).

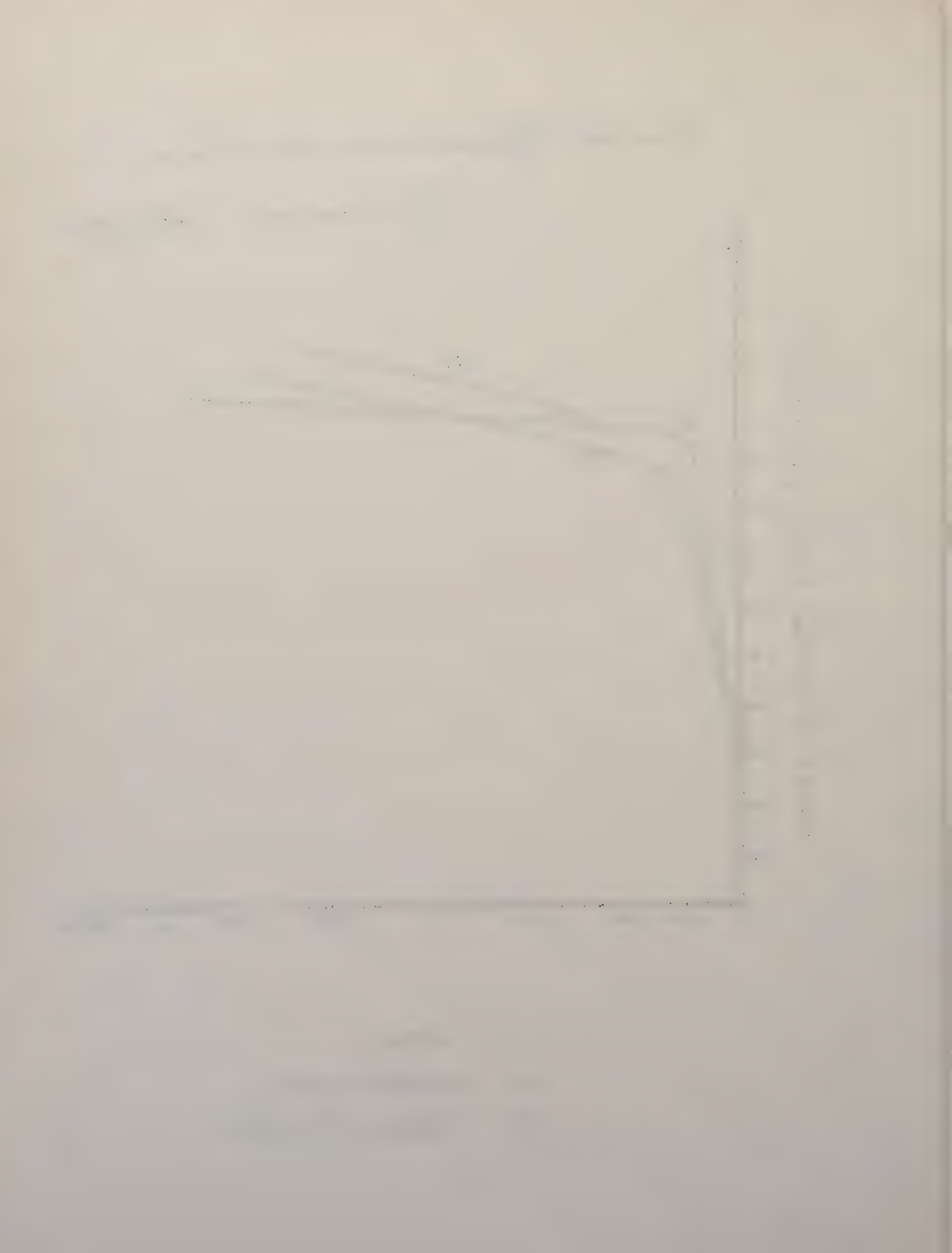
Courbes d'Hydrogénation de quelques Hydrocarbures Indéniques



I : Indène

II : Méthyl-2 indène

III : Diméthyl-2-3 indène



(Voir courbe : les trois exemples choisis illustrent l'ensemble des résultats obtenus. On constate dans les trois cas, que l'absorption est très rapide au début et atteint une valeur très proche de la saturation en un laps de temps très court (0,8 à 0,9 de double liaison en 10 minutes. La fixation se poursuit alors lentement dans le cas (I) et (II) et est totale en 60 minutes, alors que dans le cas (III) on n'a pas de changement de pente et la fixation d'hydrogène se poursuit régulièrement pour atteindre la valeur de 1,1 au bout d'une heure vingt.

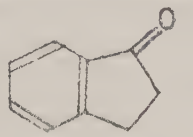
b) - Obtention de quelques hydrocarbures indaniques.

PALFRAY (48) a précisé les conditions de l'hydrogénation catalytique de l'indène sur nickel de Raney à une pression initiale de 70 Atm. Le seuil d'hydrogénation est voisin de 35º et l'hydrogénation devient rapide à partir de 45º. On obtient l'indane avec un rendement relativement quantitatif (on a cependant là aussi une résinification non négligeable).

Nous avons hydrogéné quelques uns de nos hydrocarbures indéniques par cette méthode. La réaction marche très bien, mais comme la plupart des hydrocarbures indaniques sont décrits et comme d'autre part nos produits de départ étaient en quantité limitée, nous n'avons fait cette réaction que pour quelques uns de nos composés.

PARTIE EXPERIMENTALE

OBTENTION DES INDANONES DE DEPART.

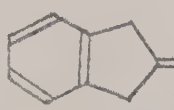
Indanone-1.  C_9H_8O. Solide. Produit commercial, Fluka A. G. (Suisse).

Constantes.

F = 41-42º (éther de pétrole). [Litt. 41º (30)] ; E_{10} = 118º [Litt. E_{12} = 127º (30)] ; d^{20} = 1,094 [Litt. 1,094 (49)] ; n_D^{20} = 1,561 [Litt. = 1,56 (38)].

Dérivés.

Oxime. F = 144º (éther de pétrole). [Litt. = 145º (49)]
Phénylhydrazone [Litt. F = 130º (49)].

Indanone-2  C_9H_8O. Solide.

Préparation. Nous avons utilisé la méthode de RUŽICKA et PEYER, (31) modifiée par MOUSSERON, JACQUIER et CHRISTOL (32) et MARECHAL, BASSELIER et SIGWALT (50).

On traite 80 g d'indène technique par 81,2 g d'acide formique et 70 cm^3 d'eau. On chauffe à 70º puis on ajoute, en agitant, 94 cm^3 de peroxyde d'hydrogène à 40 %. On contrôle très attentivement la température pour ne pas avoir d'emballement par une brusque élévation de température. Après avoir ajouté H_2O_2 on agite encore 4 heures. La couche d'ester monoformique formé de l'indanediol-1-2, tombe au fond du ballon.

On soumet celui-ci à l'entraînement à la vapeur d'eau en milieu sulfurique à 10 % ainsi que la solution aqueuse surnageante qui contient encore de l'ester.

Au bout d'une heure environ, l'indanone-2 est entraînée et cristallise dans le réfrigérant et le ballon récepteur.

L'entraînement dure une douzaine d'heures.

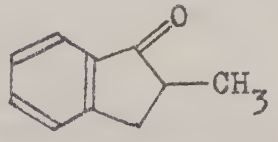
Nous avons préparé par cette méthode en plusieurs fois, quelque 600 g d'indanone-2. Rendement moyen de la réaction : 86 %, soit 113 g d'indanone-2 pour 116 g d'indène (1 mole).

Constantes.

F = 58º (alcool) [Litt.= 57-59º (31)]; d^{20} = 1,072 [Litt.= 1,0712 (31)]; n_D^{20} = 1,54 [Litt. = 1,538 (31)].

Dérivés.

Oxime. F = 152º [Litt. = 154º (32)].
Phénylhydrazone [Litt. F = 120º (32)].

Méthyl-2 indanone-1.  $C_{10}H_{10}O$. Liquide.

Préparation. Méthode de FUSON (33) modifiée par COLONGE et WEINSTEIN (34).

On agite à la température ambiante, 15 g de trioxyméthylène commercial, 100 g de propiophénone, 75 cm^3 d'alcool éthylique et 10 cm^3 de potasse alcoolique N. Au bout de 8 heures d'agitation on coule sur un litre d'eau. On acidifie par HCl. On extrait au benzène. On sèche sur sulfate de sodium. Par distillation sous pression réduite, on récupère de la propiophénone n'ayant pas réagi et qui passe à 109º sous 19 torr puis l'alcool α-benzoylpropylique à 158º sous 19 torr.

On obtient 28 g de propiophénone, puis 48 g d'alcool α-benzoylpropylique, soit un rendement de 54 %.

L'alcool α-benzoylpropylique est déshydraté et cyclisé par action de l'acide sulfurique concentré (150 cm^3) à une température de 50-70º. L'opération dure une heure. Après cette opération, on verse sur glace. On extrait à l'éther. On sèche sur carbonate de potassium.

On obtient 29 g de méthyl-2 indanone-1. Rdt. = 68 %.

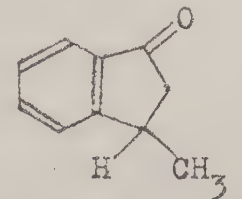
Constantes.

E_{22} = 136º [Litt. E_{18} = 125º (33)]; d^{20} = 1,064 [Litt. d^{21} = 1,065 (33)]

n_D^{20} = 1,566 [Litt. n_D^{21} = 1,553 (33)].

Dérivés.

Oxime F = 104º [Litt. 105-106 (51)].
Phénylhydrazone $C_6H_{16}H_2$ [Litt. F = 116º (51)].

Méthyl-3 indanone-1.  $C_{10}H_{10}O$. Liquide.

Préparation. Méthode de YARBORO, KARR et ESTEP (35).

Une solution d'acide crotonique, 68 g, dans le benzène (500 cm^3) est additionnée de chlorure d'aluminium (318 g), le mélange est chauffé 5 heures au bain-marie.

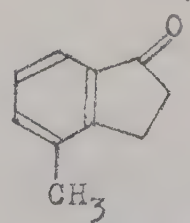
Après refroidissement, on verse le produit dans un récipient contenant de l'acide chlorhydrique et de la glace. On neutralise par le carbonate de sodium. On extrait à l'éther et on sèche sur du sulfate de sodium anhydre. On obtient 94 g de méthyl-3 indanone-1 passant à 128º sous 16 torr. Rdt. = 81,5 %.

Constantes.

E_{16} = 128º [Litt. E_{11} = 118º (51)]; d^{20} = 1,057 [Litt. = 1,0581 (51)];
n_D^{20} = 1,557 [Litt. = 1,561 (51)].

Dérivés.

Oxime F = 125º.
Phénylhydrazone [Litt. F = 132º (38)].

Méthyl-4 indanone-1.  $C_{10}H_{10}O$. Solide.

Cette indanone est obtenue par cyclisation de l'acide orthométhyldihydrocinnamique suivant la méthode de REISCHTIG et COHEN (36). L'acide orthométhyldihydrocinnamique est obtenu suivant la méthode de PLATTNER (38).

Dans un ballon tcherniack, on place 30 g de tournure de magnésium dans 800 cm^3 d'éther anhydre. On fait tomber 150 g de chlorure de benzyle fraîchement distillé. Après addition, on chauffe ½ heure au bain-marie. On filtre puis on verse le composé magnésien sur 36 g de trioxyméthylène sec et on chauffe le mélange 12 heures à reflux.

On hydrolyse dans un mélange de NH_4Cl et de glace. On neutralise par une solution de carbonate de sodium puis on extrait à l'éther et on sèche sur sulfate de sodium. On obtient par distillation sous pression réduite, 75 g d'alcool méthyl-2 benzylique passant à 120º sous 15 torr. Rdt. = 50 %.

On traite cet alcool en solution dans 300 g d'éther de pétrole par un courant sec de chlorure d'hydrogène gazeux pendant une douzaine d'heures. Il se dépose une couche aqueuse au fond du ballon. On la traite par l'éther de pétrole. On sèche sur du sulfate de sodium puis on distille sous vide. On obtient du chlorure d'orthoxyle (72 g) passant à 76º sous 14 torr. Rdt. = 85 %.

On chauffe alors sous reflux, 26 g de sodium pulvérisé, 600 g de xylène, 190 g de malonate d'éthyle et 175 g de chlorure d'orthoxylyle pendant 8 heures dans un bain d'huile. On obtient 122 g de diester malonique qu'on ne purifie pas et qu'on saponifie sous reflux par 120 g d'une solution à 50 % de potasse caustique et 220 g d'alcool pendant 8 heures. Après acidification, l'acide obtenu brut est extrait à l'éther puis décarboxylé dans un ballon "saucisse" par distillation (61 g).

L'acide orthométhyldihydrocinnamique brut obtenu est cristallisé dans du benzène (F = 103-104º), soit un rendement de 31 % par rapport au chlorure d'orthoxylyle.

Essais de cyclisation de l'acide orthométhyldihydrocinnamique.

On a essayé plusieurs méthodes.

1º - Méthode de MILLER (39). C'est par cette méthode qu'il a découvert la méthyl-4 indanone-1.

Dans un ballon, on place 20 g d'acide orthométhyldihydrocinnamique avec 30 g d'acide sulfurique concentré et on chauffe à 140º pendant ½ heure. On verse sur glace puis on entraîne à la vapeur. On recueille 4,25 g de méthyl-4 indanone-1 fondant à 97º. Rdt. = 24 %.

2º - Méthode de cyclisation par les acides polyphosphoriques (52). On prépare de l'acide polyphosphorique en mélangeant 60 cm^3 d'acide H_3PO_4 à 85 % (d = 1,71) et 80 g d'oxyde de phosphore (V). On obtient un mélange vitreux qu'on est obligé de fondre à 60º pour que tout P_4O_{10} disparaisse.

Dans un ballon, on mélange 10 g d'acide orthométhyldihydrocinnamique et 100 g d'acide polyphosphorique. On mélange bien et on porte le mélange à 135º. On maintient cette température pendant une heure.

Il se forme un complexe rouge qu'on décompose par de la glace. L'extrait éthéré est traité par de l'hydrogénocarbonate de sodium puis séché sur sulfate de sodium. On recueille 2,2 g de cétone, soit un rendement de 22 %.

3º - Méthode de WALKER et FUSON (53). On mélange 16,4 g d'acide orthométhyldihydrocinnamique (0,1 mole) avec 36 g de chlorure de thionyle (0,3 mole). On chauffe pendant 4 heures à 50º. On chasse l'excès de chlorure de thionyle puis on ajoute 30 g (0,2 mole) de chlorure d'aluminium et 150 cm^3 de benzène (0,17 mole). La solution est agitée pendant 4 heures à la température ordinaire, versée sur de la glace puis acidifiée par de l'acide chlorhydrique et entraînée à la vapeur.

On obtient 6,82 g de méthyl-4 indanone-1 fondant à 97º, soit un rendement de 47 %.

4º - Méthode de MARTIN et FIESER (37). C'est la méthode précédente, modifiée en remplaçant le benzène par du sulfure de carbone. On place 16,4 g d'acide orthométhyldihydrocinnamique et 10 cm^3 de chlorure de thionyle. On chauffe au bain-marie avec précautions jusqu'à fusion de l'acide, puis on laisse la réaction se poursuivre sans chauffage. Au bout de 30 minutes, le dégagement de chlorure d'hydrogène est terminé. On relie le ballon à une trompe à eau et on chauffe pour

éliminer l'excès de chlorure de thionyle. On refroidit alors le ballon et on introduit 175 cm^3 de CS_2 et 15 g $AlCl_3$. On chauffe lentement au bain-marie. Au bout de 10 minutes, la réaction est terminée. On verse la solution sur de la glace, on l'acidifie par HCl dilué puis on entraîne à la vapeur.

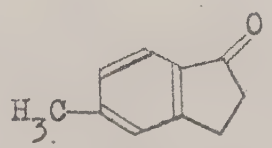
On recueille 9,90 g de méthyl-4 indanone-1. Rdt. = 68 %.

Constantes.

F = 97º (éther de pétrole) [Litt. 95º (54), E_{12} = 121º (38)] ; d^{20} = 1,072 ; n_D^{20} = 1,527.

Dérivés.

Oxime F = 125º.
Phénylhydrazone [Litt. F = 132º (38)].

Méthyl-5 indanone-1.  $C_{10}H_{10}O$. Solide.

On réalise la réaction de PERKIN en condensant l'aldéhyde métatoluique avec de l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium (39).

Dans un ballon, nous plaçons 120 g d'aldéhyde métatoluique (1 formule-g), 120 g d'acétate de sodium fondu (1,44 formule-g) et 210 g d'anhydride acétique (2 formule-g). On mélange bien le contenu du ballon et on chauffe pendant une douzaine d'heures à 180º avec un bain d'huile. Après avoir laissé le produit se refroidir, on le verse dans 600 cm^3 d'eau. On le filtre puis on le dissout dans une solution ammoniacale. Celle-ci est filtrée et par action de l'acide sulfurique on précipite l'acide métaméthylcinnamique. On cristallise celui-ci dans du benzène. On obtient de belles áiguilles incolores fondant à 113º. [Litt. 114º (55)].

On obtient finalement 45 g d'acide métaméthylcinnamique. Rdt. = 36 %.

On hydrogène cet acide à la bombe, en présence de nickel de Ra-

ney, sous 20 atmosphères à la température ordinaire.

16,2 g d'acide métaméthylcinnamique nous donnent 15,70 g d'acide métaméthyldihydrocinnamique (Rdt. = 96 %), fondant à 42º. [Litt. 42º (56)].

On cyclise cet acide par la méthode de MARTIN et FIESER (37) déjà vue pour l'obtention de la méthyl-4 indanone-1.

16,4 g de cet acide nous donnent 10,50 g de méthyl-5 indanone-1. Rdt. = 72 %.

Constantes.

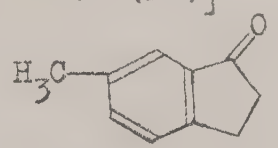
F = 59º (éther de pétrole) [Litt. 59º (57)] ; d^{20} = 1,069 ; n_D^{20} = 1,532.

Dosage (microanalyse. C. N. R. S., Lyon).

Trouvé :	80,9 % C	6,85 % H	11,65 % O
Calculé pour $C_{10}H_{10}O$: (M = 146)	82,2 % C	6,85 % H	10,95 % O

Dérivés.

Oxime F = 128º [Litt. 127º (58)].

Méthyl-6 indanone-1.  $C_{10}H_{10}O$. Solide.

On utilise la même méthode de préparation que pour la méthyl-5 indanone-1.

La réaction de PERKIN nous donne 38 g d'acide paraméthylcinnamique à partir de 120 g d'aldéhyde paratoluique brut, soit un rendement de 28 %.

L'acide para méthylcinnamique est un produit bien cristallisé fondant à 197-199º. [Litt. 198º (59)].

On hydrogène 16,2 g d'acide paraméthylcinnamique en présence de nickel de Raney (température ordinaire, pression 20 atmosphères).

On obtient 15,25 g d'acide paraméthyldihydrocinnamique (Rdt. = 92 %) fondant à 117º [Litt. 117º (56)].

Par la méthode de cyclisation de MARTIN et FIESER (37), 16,4 g d cet acide nous donnent 11,10 g de méthyl-6 indanone-1. Rdt. = 76 %.

Constantes.

F = 63º (éther de pétrole) [Litt. 63º (57)] ; d^{20} = 1,071 ; n_D^{20} = 1,54.

Dosage (microanalyse. C. N. R. S., Lyon).

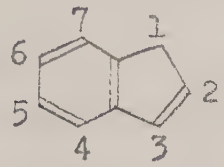
Trouvé :	81,7 % C	6,42 % H	11,12 % O
Calculé pour $C_{10}H_{10}O$: (M = 146)	82,2 % C	6,85 % H	10,95 % O

Dérivés.

Oxime F = 128º.

Phénylhydrazone [Litt. F = 133º (54)].

PREPARATION ET PROPRIETES DES HYDROCARBURES INDENIQUES.

Indène. 

C_9H_8. Liquide. Produit commercial Prolabo.

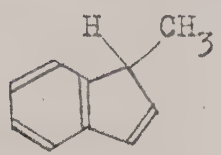
Constantes.

$E = 182°$; $E_{10} = 62°$ [Litt. $E = 181°$ (60)] ; $d^{15} = 1,002$ [Litt. 1,001 (60)] ; $n_D^{15} = 1,576$ [Litt. $n_D^{20} = 1,579$ (60)]

Dosage des doubles liaisons.

Subst. 0,113 g. H_2 fixé 20,5 cm^3 (calc. 21,4), soit 0,96 double liaison.

LES METHYLINDENES

Méthyl-1 indène. 

$C_{10}H_{10}$. Liquide.

Préparation.

Hydrogénation de la méthyl-3 indanone-1 en présence de nickel de Raney.

Dans la bombe à hydrogéner, nous plaçons 73 g de méthyl-3 indanone-1 (0,5 mole), 300 cm^3 d'alcool méthylique, le nickel de 20 g d'alliage de Raney. On opère pendant 5 heures à 70° sous une pression de 50 atm.

Le carbinol obtenu n'est pas isolé et nous le chauffons pendant 3 heures avec une solution d'acide oxalique à 20 %. Nous le reprenons par l'éther. La distillation sous pression réduite donne 48 g de méthyl-1 indène. Rdt. = 74 %.

Constantes.

$E_{15} = 82°$ [Litt. 83° (35)] ; $n_D^{20} = 1,524$ [Litt. 1,55 (35)] ; $d^{20} = 0,971$.

Analyse.

Cryoscopie.

Subst. 0,087 g Benzène 8,63 g Δt = 0º39 Soit M = 132
Subst. 0,093 g Benzène 9,31 g Δt = 0º40 Soit M = 140

Dosage des doubles liaisons.

Subst. 0,132 g. H_2 fixé 20,4 cm^3 (calc. 22,1), soit 0,92 double liaison.

Hydrogénation du méthyl-1 indène : obtention du méthyl-1 indane.

Dans la bombe à hydrogéner, nous introduisons 5 g de méthyl-1 indène, 80 cm^3 de méthanol et du nickel provenant de 5 g d'alliage de Raney. L'hydrogénation est effectuée à 70ºC sous la pression de 50 atm. pendant 3 heures.

Nous séparons d'un résidu résinifié 2,2 g de méthyl-1 indane. Rdt. = 44 %.

Constantes.

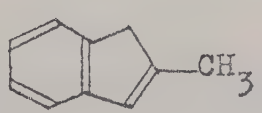
E_{10} = 60º [Litt. 60º (31)] ; n_D^{20} = 1,531 [Litt. 1,52 (31)] ; d^{20} = 0,941 [Litt. 0,940 (31)].

Analyse.

Cryoscopie.

Subst. 0,063 g Benzène 6,42 g Δt = 0º38º Soit M = 130.

Dosage des doubles liaisons: 0,01.

Méthyl-2 indène.  $C_{10}H_{10}$. Liquide.

Préparation.

Obtenu par réaction de Grignard à partir de l'indanone-2.

Nous partons de 13 g de magnésium, 48 g de bromure de méthyle puis de 66 g d'indanone-2 (0,5 mole).

Le carbinol non isolé est déshydraté pendant 3 heures par chauf-

fage à reflux avec une solution d'acide oxalique à 20 %. On extrait l'hydrocarbure à l'éther et on sèche la solution éthérée avec du chlorure de calcium. Par distillation sous pression réduite, nous isolons 53 g de méthyl-2 indène. Rendement : 80 % par rapport à l'indanone-2.

Constantes.

E_{10} = 79º [Litt. 80º (58)] ; n_D^{25} = 1,5610 [Litt. = 1,563 (29)] ; d^{25} = 0,969 [Litt. = 0,962 (29)].

Analyse.

Cryoscopie.

Subst. 0,072 g Benzène 7,19 g Δt = 0º40 Soit M = 129
Subst. 0,063 g Benzène 6,42 g Δt = 0º38 Soit M = 130

Dosage des doubles liaisons.

Subst. 0,102 g. H_2 fixé 15,84 cm^3 (calc. 16,18), soit 0,98 double liaison

Hydrogénation du méthyl-2 indène : obtention du méthyl-2 indane.

Conditions opératoires :

6 g de méthyl-2 indène
Ni de 5 g d'alliage de Raney
70 cm^3 de méthanol

Pression 50 atm. Température 70ºC Durée 3 h.

On isole d'un résidu résinifié 3,35 g de méthyl-2 indane.
Rdt. = 55 %.

Constantes.

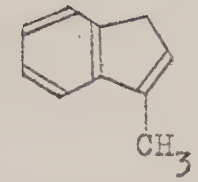
E_{10} = 69º [Litt. E_{10} = 70º (31)] ; n_D^{20} = 1,55 [Litt. n_D^{20} = 1,523 (38)] ; d^{20} = 0,951 [Litt. 0,932 (38)].

Analyse.

Cryoscopie.

Subst. 0,073 g Benzène 7,22 g Δt = 0º38 Soit M = 135

Dosage des doubles liaisons : 0,04.

Méthyl-3 indène.  $C_{10}H_{10}$. Liquide.

Préparation.

Obtenu par réaction de Grignard à partir de l'indanone-1.

Nous partons de 13 g de magnésium, 48 g de bromure de méthyle, puis 66 g d'indanone-1.

Déshydratation du carbinol non isolé par chauffage pendant 3 heures avec une solution d'acide oxalique à 20 %. Par distillation sous pression réduite, nous isolons 50 g de méthyl-3 indène. Rdt.= 77 %.

Constantes.

E_{10} = 70º [Litt. 71º (31)] ; n_D^{25} = 1,549 [Litt. 1,553 (61)] ;
d^{25} = 0,968 [Litt. 0,969 (61)].

Analyse.

Cryoscopie.

Subst. 0,062 g Benzène 6,002 g Δt = 0º40 Soit M = 128
Subst. 0,073 g Benzène 7,312 g Δt = 0º41 Soit M = 129

Dosage des doubles liaisons.

Subst. 0,135 g. H_2 fixé 23,26 cm^3 (calc. 23,25), soit 1,00 double liaison

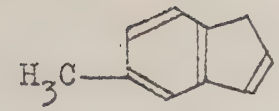
Hydrogénation du méthyl-3 indène : obtention du méthyl-1 indane.

Conditions opératoires :

4,6 g de méthyl-3 indène
Ni de 5 g d'alliage de Raney
70 cm^3 de méthanol

Pression 50 atm. Température 70º Durée 3 h.

On isole d'un résidu résinifié 2,24 g de méthyl-1 indane.
Rdt. = 48 %.

Méthyl-5 indène.  $C_{10}H_{10}$. Liquide.

Préparation.

Obtenu par hydrogénation de la méthyl-6 indanone-1 en présence de nickel de Raney.

Conditions opératoires :

73 g de méthyl-6 indanone-1
300 cm^3 de méthanol
Ni de 20 g d'alliage de Raney

Pression 50 atm. Température 70º Durée 4 h.

Le carbinol est déshydraté par chauffage à reflux pendant 3 heures avec une solution d'acide oxalique à 20 %. Nous reprenons par l'éther, séchons sur $CaCl_2$. La distillation sous pression réduite, donne 51 g de méthyl-5 indène. Rdt. = 78,5 %.

Constantes.

E_{15} = 89º [Litt. E_{16} = 89º (29)] ; n_D^{25} = 1,564 [Litt. 1,569 (29)] ; d^{25} = 0,971.

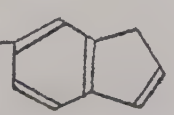
Analyse.

Cryoscopie.

Subst. 0,063 g	Benzène 6,42 g	Δt = 0º38	Soit M = 127
Subst. 0,088 g	Benzène 8,78 g	Δt = 0º39	Soit M = 129

Dosage des doubles liaisons.

Substance 0,135 g. H_2 fixé 22 cm^3 (calc. 21,85 cm^3), soit 1,01 double liaison.

Méthyl-6 indène.  $C_{10}H_{10}$. Liquide.

Préparation.

Hydrogénation de la méthyl-5 indanone-1.

Conditions opératoires :

80 g de méthyl-5 indanone-1
300 cm^3 de méthanol
Ni de 20 g d'alliage de Raney

Pression 50 atm. Température 70º Durée 4 h.

Après traitement habituel, nous recueillons 57,6 g de méthyl-6 indène. Rdt. = 81 %.

Constantes.

E_{17} = 90º [Litt. E_{20} = 92º (29)] ; n_D^{25} = 1,559 [Litt. 1,564 (29)] ; d^{25} = 0,968.

Analyse.

Cryoscopie.

Subst. 0,098 g Benzène 9,82 g Δt = 0º39 Soit M = 128

Dosage des doubles liaisons.

Subst. 0,101 g. H_2 fixé 16,5 cm^3 (calc. 16,70), soit 0,99 double liaison.

Hydrogénation du méthyl-6 indène : obtention du méthyl-5 indane.

Conditions opératoires :

4,5 g de méthyl-5 indène
60 cm^3 de méthanol
Ni de 5 g d'alliage de Raney

Pression 50 atm. Température 60º Durée 3 h.

On isole 2,5 g de méthyl-5 indane d'un résidu résinifié. Rdt. = 54,5 %.

Constantes.

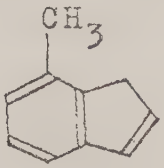
E_{10} = 86º [Litt. E_{11} = 86º (62)] ; n_D^{20} = 1,521 [Litt. 1,533 (62)] ; d^{20} = 0,937 [Litt. 0,949 (62)].

Analyse.

Cryoscopie.

Subst. 0,074 g Benzène 7,19 g $\Delta t = 0°40$ Soit M = 125

Dosage des doubles liaisons : 0,03.

Méthyl-7 indène.  $C_{10}H_{10}$. Liquide.

Préparation.

Hydrogénation de la méthyl-4 indanone-1.

Conditions opératoires :

68 g de méthyl-4 indanone-1
300 cm^3 d'alcool méthylique
Ni de 20 g d'alliage de Raney

Pression 50 atm. Température 70° Durée 4 h.

Après traitement habituel, nous recueillons 46 g de méthyl-7 indène. Rdt. = 76 %.

Constantes.

$E_{15} = 90°$ [Litt. $E_{13} = 88°$ (29)] ; $n_D^{25} = 1,772$ [Litt. 1,5669 (29)] ; $d^{25} = 0,972$.

Analyse.

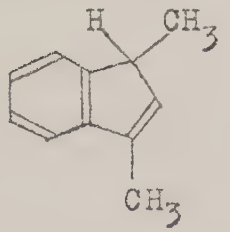
Cryoscopie.

Subst. 0,102 g Benzène 10,16 g $\Delta t = 0°41$ Soit M = 128

Dosage des doubles liaisons.

Subst. 0,118 g. H_2 absorbé 18,6 cm^3 (calc. 19 cm^3), soit 0,98 double liaison.

LES DIMETHYLINDENES

Diméthyl-1-3 indène.  $C_{11}H_{12}$. Liquide.

Préparation.

Par réaction de Grignard à partir de la méthyl-3 indanone-1.

Quantités engagées :

13 g de magnésium
50 g de bromure de méthyle
62 g de méthyl-3 indanone-1

Le carbinol non isolé est déshydraté par chauffage à reflux pendant deux heures avec une solution d'acide oxalique à 10 %. Extraction à l'éther, séchage sur $CaCl_2$, distillation sous pression réduite.

Nous obtenons 45,50 g de diméthyl-1-3 indène, soit un rendement de 74,5 % par rapport à la cétone.

Constantes.

$E_{15} = 100°$ [Litt. $E_{11} = 88°$; $E_{19} = 112°$ (51)] ; $n_D^{20} = 1,536$ [Litt. 1,5344 (51)] ; $d^{20} = 0,961$ [Litt. 0,955 (51)].

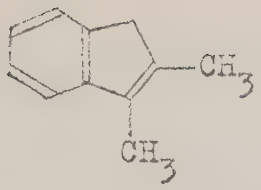
Analyse.

Cryoscopie.

Subst. 0,098 g	Benzène 8,20 g	$\Delta t = 0°43$	Soit M = 143
Subst. 0,073 g	Benzène 6,72 g	$\Delta t = 0°395$	Soit M = 141

Dosage des doubles liaisons.

Subst. 0,121 g. H_2 absorbé 17,8 cm^3 (calc. 18,1), soit 0,98 double liai

Diméthyl-2-3 indène.  $C_{11}H_{12}$. Liquide.

Préparation.

On effectue la réaction de Grignard à partir de la méthyl-2 indanone-1.

Quantités engagées :

13 g de magnésium
48 g de bromure de méthyle
73 g de méthyl-2 indanone-1

Après traitement habituel, nous obtenons 60,5 g de diméthyl-2-3 indène. Rdt. = 84 %.

Constantes.

E_{15} = 109º [Litt. E_{19} = 112º5 (63)] ; n_D^{20} = 1,535 [Litt. 1,531 (63)] ; d^{20} = 0,971 [Litt. 0,970 (63)].

Analyse.

Cryoscopie.

Subst. 0,067 g	Benzène 6,02 g	Δt = 0º40	Soit M = 144
Subst. 0,0872 g	Benzène 7,11 g	Δt = 0º44	Soit M = 142

Dosage des doubles liaisons.

Subst. 0,119 g. H_2 absorbé 18,5 cm^3 (calc. 17,25),
soit 1,07 double liaison.

Hydrogénation du diméthyl-2-3 indène : obtention du diméthyl-1-2 indane.

Conditions opératoires :

5 g de diméthyl-2-3 indène
80 cm^3 de méthanol
Ni de 5 g d'alliage de Raney

Pression 50 atm. Température 80º Durée 3 h.

Nous recueillons 2,45 g de diméthyl-1-2 indane. Rdt. = 48 %

Constantes.

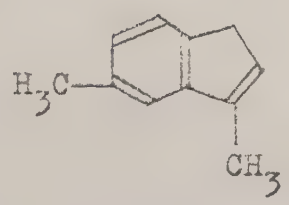
E_{10} = 78º [Litt. 80º (64)] ; n_D^{20} = 1,506 [Litt. 1,518 (64)] ; d^{20} = 0,931 [Litt. 0,927 (64)].

Analyse.

Cryoscopie.

Subst. 0,071 g Benzène 6,01 g Δt = 0º40 Soit M = 145

Dosage des doubles liaisons : 0,08.

Diméthyl-3-5 indène.  $C_{11}H_{12}$. Liquide.

Préparation.

Réaction de Grignard effectuée avec la méthyl-6 indanone-1.

Quantités engagées :

9 g de magnésium
36 g de bromure de méthyle
55 g de méthyl-6 indanone-1

Après traitement habituel, nous obtenons 41,2 g de diméthyl-3-5 indène. Rdt. = 77 %.

Constantes.

E_{10} = 101º ; n_D^{20} = 1,554 ; d^{20} = 0,971

Analyse.

Cryoscopie.

Subst. 0,078 g Benzène 7,361 g Δt = 0º38 Soit M = 144
Subst. 0,0713 g Benzène 6,101 g Δt = 0º48 Soit M = 143

Dosage des doubles liaisons.

Subst. : 0,118 g. H_2 absorbé 18,4 cm^3 (calc. 17,85), soit 1,03 double liaison.

Microanalyse C. N. R. S., Lyon.

Trouvé :	91,62 % C	8,71 % H
Calculé pour $C_{11}H_{12}$ (M = 144) :	91,66 % C	8,74 % H

Hydrogénation du diméthyl-3-5 indène : obtention du diméthyl-1-6 indane.

Conditions opératoires :

5 g de diméthyl-3-5 indène
80 cm^3 de méthanol
Ni de 5 g d'alliage de Raney.

Pression 50 atm. Température 80º Durée 3 h.

Nous isolons 2,20 g de diméthyl-1-6 indane. Rdt. = 43 %.

Constantes.

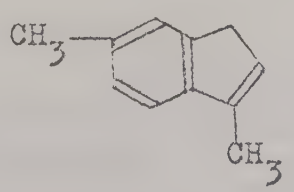
E_{10} = 76 % [Litt. E_7 = 72º (65)] ; n_D^{20} = 1,522 [Litt. 1,520 (65)] ; d^{20} = 0,927 [Litt. 0,931 (65)].

Analyse.

Cryoscopie.

Subst. 0,0701 g Benzène 8,23 g Δt = 0º43 Soit M = 145

Dosage des doubles liaisons : 0,02.

Diméthyl-3-6 indène.  $C_{11}H_{12}$. Liquide.

Préparation.

Réaction de Grignard à partir de la méthyl-5 indanone-1.

Quantités engagées :

9 g de magnésium
36 g de bromure de méthyle
54 g de méthyl-5 indanone-1

Après traitement habituel, nous obtenons 43,9 g de diméthyl-3-6 indène. Rdt. = 82,5 %.

Constantes.

E_{10} = 102º ; n_D^{20} = 1,557 ; d^{20} = 0,969.

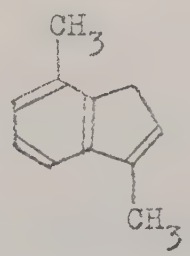
Analyse.

Cryoscopie.

Subst. 0,084 g	Benzène 7,401 g	Δt = 0º41	Soit M = 145
Subst. 0,098 g	Benzène 8,22 g	Δt = 0º43	Soit M = 143,5

Dosage des doubles liaisons.

Subst. 0,120 g. H_2 absorbé 18,4 cm^3 (calc. 17,86),
soit 1,03 double liaison.

Diméthyl-3-7 indène.  $C_{11}H_{12}$. Liquide.

Préparation.

Obtenu par réaction de Grignard à partir de la méthyl-4 indanone-1

Quantités engagées :

13 g de magnésium
48 g de bromure de méthyle
72 g de méthyl-4 indanone-1

Après traitement habituel, nous isolons 51,8 g de diméthyl-3-7 indène. Rdt. = 73 %.

Constantes.

E_{10} = 98º [Litt. E_{11} = 98º (62)] ; n_D^{20} = 1,561 [Litt. 1,558 (62)] ; d^{20} = 0,971.

Analyse.

Cryoscopie.

Subst. 0,099 g Benzène 8,24 g Δt = 0º43 Soit M = 145
Subst. 1,034 g Benzène 8,62 g Δt = 0º43 Soit M = 144.

Dosage des doubles liaisons.

Subst. 0,120 g. H_2 absorbé 17,9 (calc. 18,08), soit 0,99 double liaison.

Hydrogénation du diméthyl-3-7 indène : obtention du diméthyl-1-4 indane.

Conditions opératoires :

5 g de diméthyl-3-7 indène
80 cm^3 de méthanol
Ni de 5 g d'alliage de Raney

Pression 50 atm. Température 80º Durée 3 h.

Nous recueillons 2,45 g de diméthyl-1-4 indane. Rdt. = 48 %.

Constantes.

E_{10} = 79º [Litt. E_{11} = 86º (38)] ; n_D^{20} = 1,516 [Litt. 1,527 (38)] ; d^{20} = 0,942.

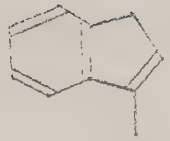
Analyse.

Cryoscopie.

Subst. 0,099 g Benzène 8,24 g. Δt = 0º43 Soit M = 143

Dosage des doubles liaisons : 0,02.

LES ETHYLINDENES

Ethyl-3 indène.  $C_{11}H_{12}$. Liquide.

$CH_2—CH_3$

Préparation.

Réaction de Grignard effectuée en partant de 13 g de magnésium, 54 g de bromure d'éthyle et 66 g d'indanone-1 (0,5 mole).

Déshydratation du carbinol par une solution aqueuse d'acide oxalique à 10 % par chauffage à reflux pendant 3 heures. Nous isolons 51,8 g d'éthyl-3 indène. Rdt. = 72 %.

Constantes.

E_{12} = 93° [Litt. 92° (31)] ; n_D^{20} = 1,562 [Litt. 1,560 (66)] ;
d^{20} = 0,971 [Litt. 0,974 (66)].

Analyse.

Cryoscopie.

Subst. 0,098 g Benzène 8,21 g Δt = 0,43° Soit M = 142
Subst. 1,03 g Benzène 8,619 g Δt = 0,43° Soit M = 144

Dosage des doubles liaisons.

Subst. 0,118 g. H_2 absorbé = 18,32 cm^3 (calc. 17,96),
soit 1,02 double liaison.

Hydrogénation de l'éthyl-3 indène : obtention de l'éthyl-1 indane

Conditions opératoires :

5 g d'éthyl-3 indène
80 cm^3 de méthanol
Ni de 5 g d'alliage de Raney

Nous recueillons 2,20 g d'éthyl-1 indane. Rdt. = 43 %.

Constantes.

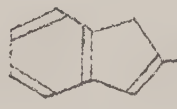
E_{12} = 80º [Litt. 80º (31)] ; n_D^{20} = 1,571 [Litt. n_D^{24} = 1,51 (31)] ; d^{20} = 0,931 [Litt. 0,926 (31)].

Analyse.

Cryoscopie.

Subst. 1,02 g Benzène 8,621 g Δt = 0º43 Soit M = 144

Dosage des doubles liaisons : 0,02.

Ethyl-2 indène.  $C_{11}H_{12}$. Liquide.

Préparation.

Obtenu par réaction de Grignard à partir de l'indanone-2.

Quantités engagées :

13 g de magnésium
54 g de bromure d'éthyle
66 g d'indanone-2 (0,5 mole)

Deshydratation du carbinol par une solution aqueuse d'acide oxalique à 10 % par chauffage à reflux pendant 3 heures.

On obtient 50,76 g d'éthyl-2 indène. Rdt. = 70,5 %.

Constantes.

E_{10} = 95º [Litt. E_{11} = 96º (31)] ; n_D^{20} = 1,546 [Litt. n_D^{22} = 1,5525 (31)] d^{20} = 0,971 [Litt. d^{22} = 0,9619 (31)].

Analyse

Cryoscopie.

Subst. 0,084 g Benzène 7,561 g Δt = 0º40 Soit M = 141
Subst. 0,104 g Benzène 8,721 g Δt = 0º43 Soit M = 142

Dosage des doubles liaisons.

Subst. 0,121 g. H_2 absorbé 18,54 cm^3 (calc. 17,82),
soit 1,04 double liaison.

Hydrogénation de l'éthyl-2 indène : obtention de l'éthyl-2 indane.

Conditions opératoires :

6,5 g d'éthyl-2 indène
80 cm^3 de méthanol
Ni de 5 g d'alliage de Raney

Pression 50 atm. Température 80º Durée 3 h.

Nous obtenons 3,10 g d'éthyl-2 indane. Rdt. = 4,75 %.

Constantes.

E_{12} = 85º [Litt. 80º (31)] ; n_D^{20} = 1,54 [Litt. 1,516 (31)] ;
d^{20} = 0,931 [Litt. 0,926 (31)].

Analyse.

Cryoscopie.

Subst. 0,098 g Benzène 8,23 g Δt = 0º43 Soit M = 143

Dosage des doubles liaisons : 0,02.

PREPARATION ET ANALYSE

DU CHLORURE DE NITROSYLE

Le principe de préparation est donné par WHITTAKER, LUNDSTROM et MERTZ (67). L'opération consiste à faire passer de l'oxyde d'azote(IV) gazeux à travers une colonne de chlorure de potassium humidifiée à 2,5 %.

$$N_2O_4 + KCl \longrightarrow KNO_3 + NOCl.$$

Les auteurs ont remarqué que la réaction n'a pas lieu si on opère en présence de chlorure de potassium sec.

Appareillage.

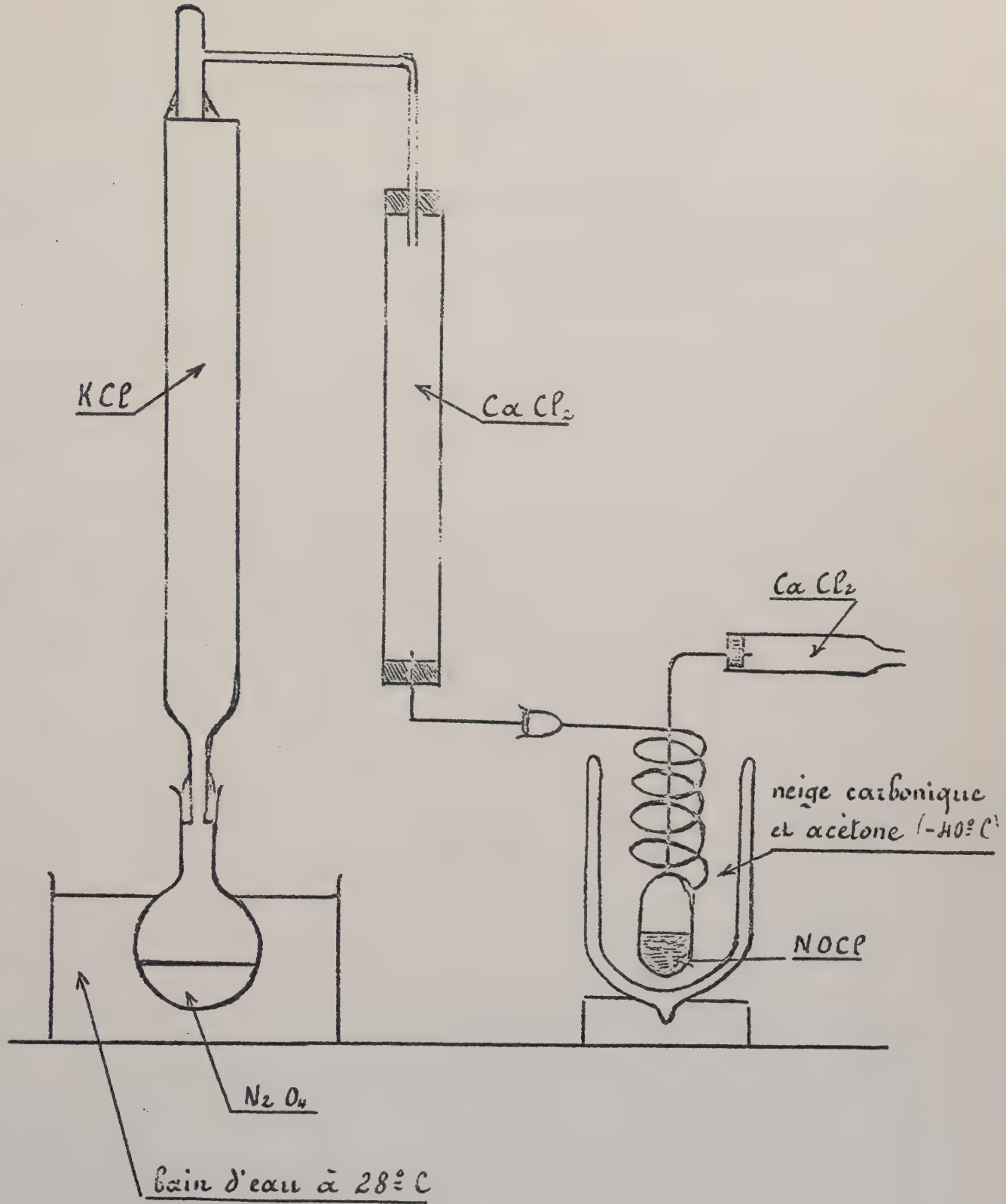
Un ballon de 500 cm^3 à col rodé est surmonté d'une colonne de 3,5 cm de diamètre et d'un mètre de haut, garnie de 400 g de chlorure de potassium finement pulvérisé et additionné de 8 cm^3 d'eau. Cette colonne, que le gaz parcourt de bas en haut, est reliée à une colonne desséchante de chlorure de calcium pour éliminer toute trace d'eau qui pourrait être entraînée.

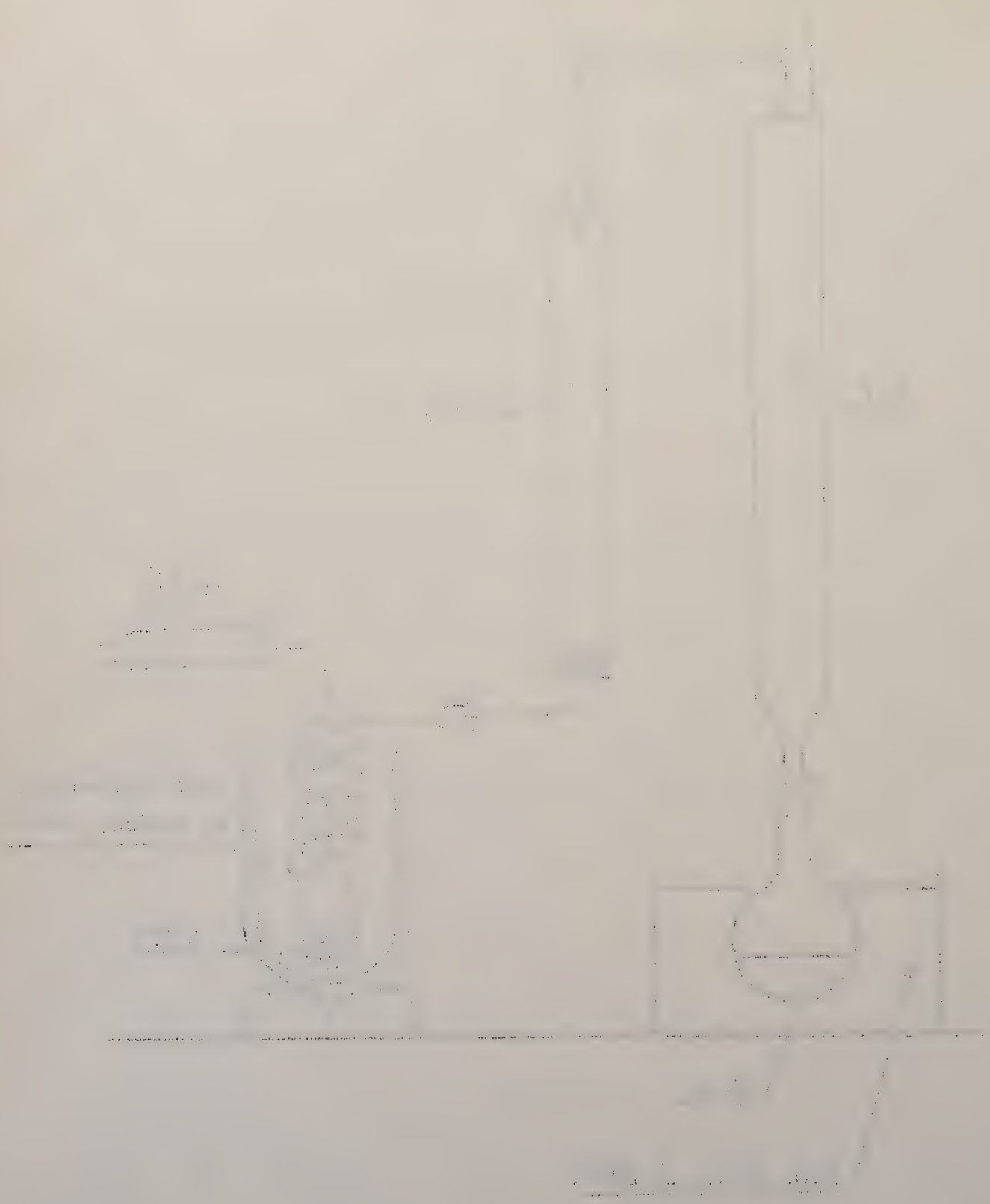
Le chlorure de nitrosyle est liquéfié dans un serpentin maintenu à -40º (neige carbonique dans de l'acétone) et isolé de l'extérieur par une cartouche de chlorure de calcium.

Mode opératoire.

L'oxyde d'azote(IV) refroidi au préalable dans un mélange de glace et de sel est versé dans le ballon. Celui-ci est alors plongé dans un bain d'eau à 28ºC, température maintenue constante grâce à une résistance électrique.

L'oxyde d'azote(IV) atteignant la colonne, la réaction s'amorce. A la base de celle-ci on a une coloration rouge due à N_2O_4 n'ayant pas encore réagi tandis qu'à la partie supérieure on observe un gaz jaunâtre : le chlorure de nitrosyle. On peut suivre ainsi par ce changement de coloration le déplacement de la zone réactionnelle caractérisée aussi par un échauffement sensible produit par la réaction exother-


KCl
Ca Cl2
Ca Cl2
neige carbonique
et acétone (-40° C)
NOCl
N2 O4
bain d'eau à 28° C



Le chlorure de nitrosyle séché puis condensé est conservé en ampoules scellées.

Analyse du chlorure de nitrosyle après hydrolyse à la potasse caustique froide.

Substance engagées : 0,528 g.

Dosage du chlore.

Prise 10 cm^3 $AgNO_3$ (0,04 N) = 8,05 cm^3

Trouvé : 54,10 % Calculé : 54,19 %.

Dosage de l'azote.

Prise 20 cm^3 H_2SO_4 (0,01 N) = 6,40 cm^3

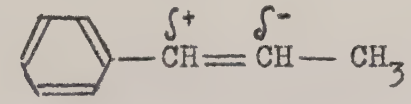
Trouvé : 21,22 % Calculé : 21,37 %.

ACTION DU CHLORURE DE NITROSYLE

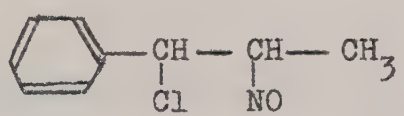
SUR LES HYDROCARBURES INDENIQUES.

L'action du chlorure de nitrosyle dans la série indénique a été peu travaillée. WALLACH (3), puis STRAUS et EKHARD (9) et enfin R. PERROT (IO), l'ont étudié sur l'indène et le méthyl-3 indène.

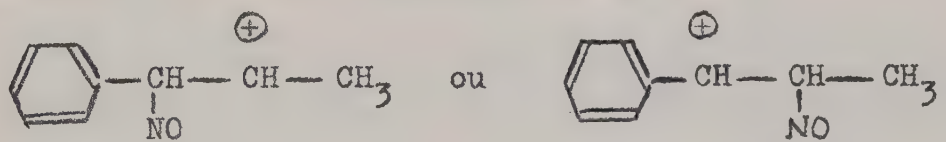
Dans le cas du propénylbenzène, ou β-méthylstyrolène, R. PERROT et HOLBEIN (II) ont montré que l'on a une polarisation de la double liaison comme l'indique la figure suivante :



On peut considérer ainsi la fixation du chlorure de nitrosyle.



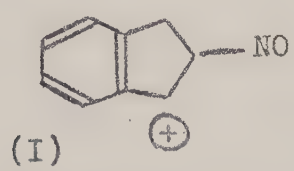
Si l'on veut faire intervenir à priori les carbocations intermédiaires possibles résultant de l'attaque par la particule électrophile $NO^{\oplus}$, on les formulerait ainsi :



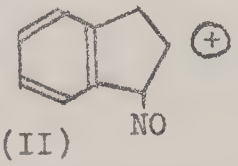
(I) (II)

Or un carbocation est plus stable lorsque le carbone chargé positivement est adjacent à une double liaison. C'est le cas du carbocation (II) qui est en résonance avec le noyau benzénique ; il est donc le plus stable. Ici nous voyons que le composé aura la figure indiquée plus haut.

Par analogie pour l'indène on peut considérer la formation des carbocations intermédiaires (I) et (II).



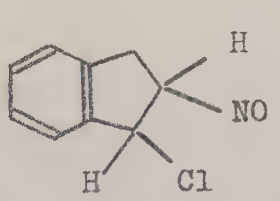
(I) et



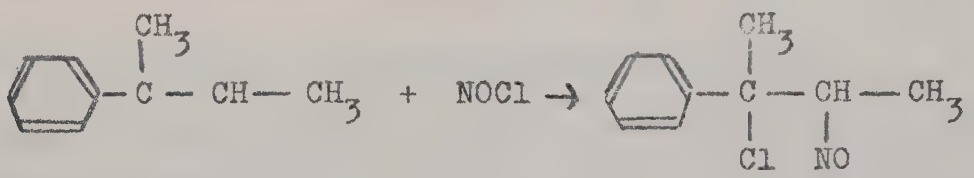
(II)

Le carbocation (I) en résonance avec le noyau benzénique est le plus stable. L'application de la mésomérie montre que l'atome de carbone 2 dans l'indène est enrichi en électrons.

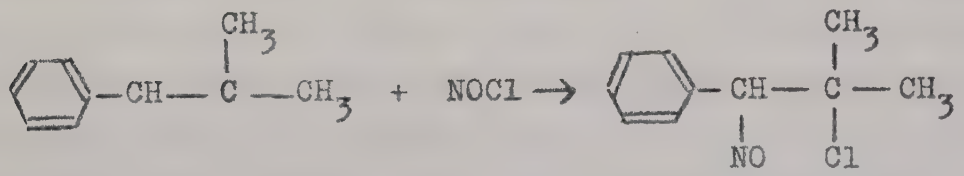
Donc le chlorure de nitrosyle se fixera ainsi :



Pour l'α , β diméthylstyrolène et le β , β diméthylstyrolène, l'addition du chlorure de nitrosyle se fait suivant la règle de MARKOVNIKOV. Il y a fixation de l'atome de chlore sur l'atome de carbone le plus substitué.



et

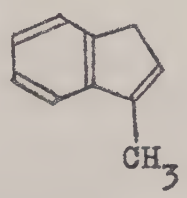


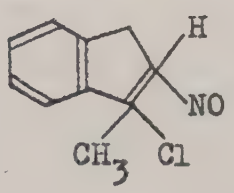
Donc, dans l' α , β diméthylstyrolène, le groupement méthyle fixé

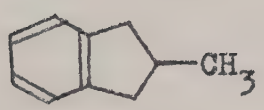
sur l'atome de carbone α, renforce l'effet répulsif du noyau benzénique.

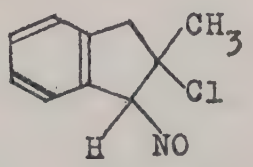
Dans le β , β diméthylstyrolène, les deux groupements méthyle fixés sur l'atome de carbone β ont un effet répulsif inductif entrant directement en opposition avec celui du noyau benzénique et leur influence étant supérieure à celle de ce dernier, ils refoulent les électrons sur l'atome de carbone α.

Par analogie, le chlorure de nitrosyle se fixe donc ainsi sur les méthyl-3 et méthyl-2 indènes.







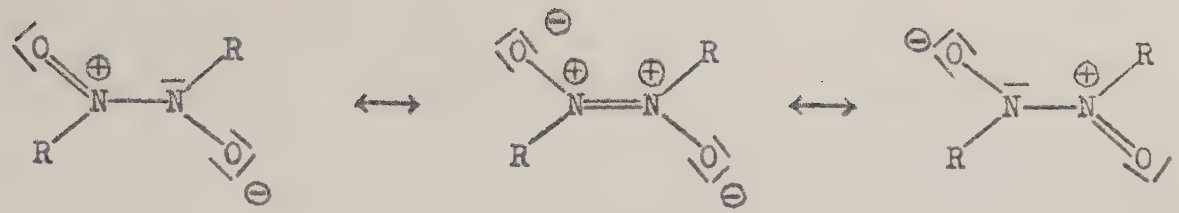


et l'hydrogénation de ces nitrosochlorures confirmeront ces thèses.

Préparation et propriétés des nitrosochlorures obtenus.

Nous avons eu quelques difficultés au début pour obtenir nos nitrosochlorures cristallisés avec un bon rendement. Comme solvants, nous avons essayé le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, l'éther de pétrole etc ..., puis des mélanges divers. C'est le mélange chloroforme-éther, en quantités égales, qui s'est révélé le meilleur solvant. Nous avons souvent été obligé d'opérer vers -40º et rarement au-dessus de -30º, sauf dans le cas de nitrosochlorures très stables comme celui de l'indène ou du méthyl-2 indène qui sont obtenus à -20º.

Si on admet avec LÜTTKE (21) et TARTE (22) que les composés nitrosés dimères sont dus à l'association de deux monomères par le groupement N=O suivant le schéma :



et

on voit, d'une part que l'on aura un empêchement stérique qui grandira avec l'augmentation de la longueur des chaines fixées sur les atomes de carbone de la double liaison du noyau pentagonal, d'autre part la position des groupements fixés aura une grande importance (voir étude spectrale).

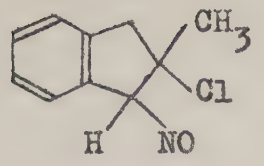
Dans notre communication à la Société Chimique (68), nous avons comparé entre autres, la stabilité des nitrosochlorures respectivement de l'indène, du méthyl-3 et du méthyl-2 indènes.

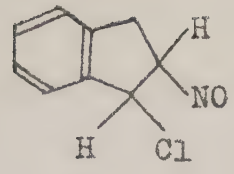
Le nitrosochlorure de méthyl-2 indène est très stable. Il cristallise en grandes aiguilles incolores. Il présente un point de fusion net. Le nitrosochlorure de l'indène cristallise en donnant de petits cristaux blancs stables sans point de fusion net. Il fond en charbonnant, à 175º.

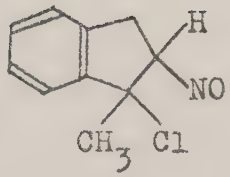
Le nitrosochlorure du méthyl-3 indène est très peu stable. Il précipite blanc mais devient gris en quelques heures, même conservé au froid en tube scellé.

Il se décompose en charbonnant vers 100º.

Ces résultats expérimentaux montrent que le rendement des nitrosochlorures solides, grand dans le cas du méthyl-2 indène, l'est un peu moins dans le cas de l'indène et encore moins dans le cas du méthyl-3 indène.







Obtention décroissante du nitrosochlorure cristallisé

Sans préjuger du rendement de l'addition du chlorure de nitrosyle à l'hydrocarbure et sans préjuger de la stabilité du composé nitrosochloré formé, on peut penser que la dimérisation de ce dernier pourra dépendre de l'hydrocarbure.

On comprend que l'association des groupements nitroso dans le cas de l'indène soit plus aisée que dans celui du méthyl-3 indène où le groupement méthyle peut gêner la dimérisation mais ce qui est moins évident c'est que ce même groupement méthyle en position 2 favorise l'obtention du dimère.

Les nitrosochlorures obtenus avec les groupements fixés en 2 ont des points de fusion nets et fondent tous aux environs de 115º.

Nous pouvons donc classer ces nitrosochlorures en deux catégories bien distinctes quant à leur stabilité.

1) - Les nitrosochlorures des hydrocarbures indéniques possédant un groupement fixé sur le carbone 3, c'est-à-dire les hydrocarbures obtenus par action d'un composé halogéné sur l'indanone-1 par réaction de Grignard et les nitrosochlorures des diméthylindènes avec un groupement méthyle fixé en 3.

Ce sont des composés qui, s'ils précipitent blancs, deviennent rapidement gris, même conservés à 0º. Certains se détériorent quelques instants après avoir été séparés du milieu réactionnel en donnant une huile résineuse. On ne peut pratiquement pas les recristalliser. Dans tous les cas, le rendement du précipité est inférieur à 40 %. Pour essayer d'augmenter celui-ci, c'est-à-dire faciliter la dimérisation (et comme nos nitrosochlorures ne réagissent pas avec

les alcools), nous avons pensé à utiliser la méthode préconisée par CABUT (13), consistant à dissoudre la solution mère après avoir enlevé le précipité dans l'alcool éthylique par court chauffage et à abandonner cette solution alcoolique quelque temps à la glacière, mais aucun précipité n'est apparu . La solution prend peu à peu une couleur gris brun, tandis qu'une résine visqueuse se dépose au fond du récipient en même temps qu'on observe un dégagement gazeux important. Il semble qu'on ait une destruction du monomère (car la solution était fortement acide) et une polymérisation des restes indéniques.

2) - Les nitrosochlorures de l'indène, des méthyl-1,5,6 et 7 indènes , d'une part et d'autre part, les nitrosochlorures des hydrocarbures possédant un groupement méthyle ou éthyle fixés sur le carbone 2, c'est-à-dire dérivant de l'indanone-2 par réaction de Grignard.

Ce sont de beaux précipités, stables, se conservant parfaitement, certains même à la température ordinaire. On peut les cristalliser dans divers solvants. Ainsi, ceux du méthyl et de l'éthyl-2 indènes donnent de grands cristaux hexagonaux transparents dans l'hexane et les mélanges éther-chloroforme et benzène-chloroforme.

Le chauffage des solutions en présence d'alcool éthylique n'a pas donné de précipité ; par contre les solutions résiduelles débarassées du précipité, se formant en cours de réaction, donnent encore des cristaux pendant quelques jours avant de se détériorer lentement en se résinifiant.

Vu la stabilité de ces nitrosochlorures, nous avons préparé en tube scellé sous vide, à l'abri de la lumière, le nitrosochlorure du méthyl-2 indène en faisant réagir le chlorure de nitrosyle en défaut sur le méthyl-2 indène en solution dans le tétrachlorure de carbone. On a constaté que le nitrosochlorure précipitait rapidement au sein d'une solution verte et que la réaction était assez rapide et exothermique. Abandonnée à l'obscurité, le précipité est devenu peu à peu gris, la solution s'est épaissie en brunissant et, au bout de trois jours, tout s'est pris en une masse résinifiée. Nous avons alors ou-

vert le tube et analysé les gaz, ils étaient formés de 65 % d'azote, 5 % de NO et 30 % de chlorure d'hydrogène.

La résine formée avait une odeur piquante et fondait vers 300º. Cette réaction a été refaite à la lumière solaire. En une journée, tout était résinifié, ce qui montre que la lumière favorise la polymérisation.

Nous avons fait aussi un essai sans solvant mais dans ce cas il n'apparaît pas de précipité et tout s'agglomère en une masse brunâtre, visqueuse instantanément.

Tous les nitrosochlorures obtenus à l'état de précipité ont donné la réaction de LIEBERMANN (69) caractéristique du groupement nitroso. Par contre, l'essai de BAMBERGER (23) caractéristique du groupement oximino a été négatif.

Les spectres infrarouges de nos nitrosochlorures ne présentent pas de bande d'absorption dû aux groupement OH.

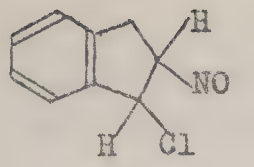
Comme aucun ne donne de chlorure d'hydroxylaminium par hydrolyse, nous pouvons donc conclure que ces nitrosochlorures isolés sont des composés nitrosés vrais existant sous forme dimérisée.

En spectrométrie infrarouge, on a bien la bande de vibration de valence du groupement N=O dans la région 1200-1300 cm^{-1} caractéristique des dimères.

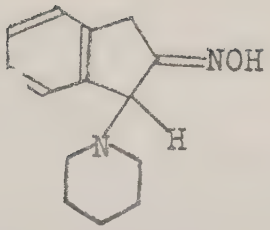
N. B. : Nous n'avons pas pu isoler le nitrosochlorure du diméthyl-2-3 indène.

Obtention des nitrolamines à partir des nitrosochlorures.

STRAUS et EKHARD (9) ont préparé la nitrolpipéridine de l'indène par courte ébullition du nitrosochlorure avec de la pipéridine dans une solution d'alcool éthylique. La formule du nitrosochlorure donnée par ces auteurs étant éronnée, il en est de même pour celle de la nitrolamine. La formule correcte sera donc, après rectification de celle du nitrosochlorure :



+ 2 $C_5H_{10}NH$ ⟶ $C_5H_{10}NH,HCl$ +



Cette action d'amines primaires et secondaires permet d'étudier la mobilité de l'atome de chlore et sert en même temps comme base au dosage du chlore dans les nitrosochlorures. Nous avons utilisé comme réactif la pipéridine et la cyclohexylamine. On opère en solution benzénique avec un excès de base et généralement on extrait la nitrolamine par de l'acide acétique dilué puis on fait précipiter la nitrolamine par une solution d'ammoniaque. Par cette méthode on obtient la nitrolamine assez propre et une seule cristallisation dans l'éther de pétrole est alors nécessaire pour l'avoir pure. Dans certains cas, la nitrolamine ne peut être extraite avec de l'acide acétique et l'on doit, pour l'obtenir, évaporer la solution benzénique. La nitrolamine précipite alors avec beaucoup d'impuretés et l'on doit, pour la purifier, faire de nombreuses cristallisations, ce qui fait perdre beaucoup de produit.

Généralement on opère par chauffage à reflux pendant 1 heure, mais on a souvent une polymérisation importante. En opérant à une température inférieure, la formation de la nitrolamine ne se fait pas toujours.

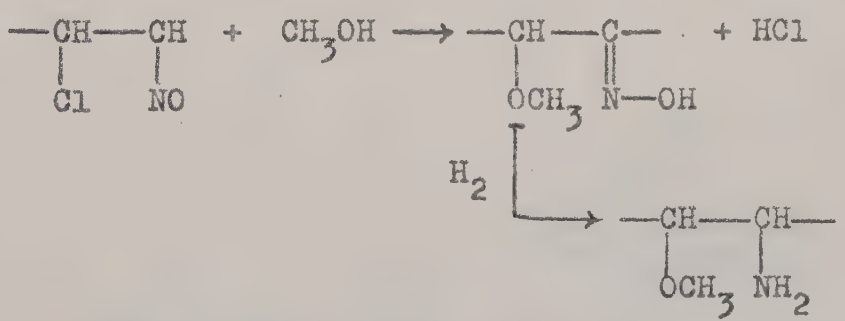
La nitrolpipéridine et la nitrolcyclohexylamine de l'indène se forment bien en opérant normalement à 80º et bien qu'il se forme un peu de résine, on peut extraire les nitrolamines par l'acide acétique. Avec les méthylindènes, le rendement diminue sensiblement, tandis que pour les éthylindènes, une partie se résinifie. L'extraction à l'acide acétique donne des résultats médiocres et la solution benzénique évaporée fournit une croûte résineuse noire. On arrive, après plusieurs cristallisations dans la ligroïne, à obtenir encore un peu de produit pur. Notons que le rendement est meilleur avec la cyclohexylamine qu'avec la pipéridine.

Hydrogénation catalytique des nitrosochlorures. Obtention des amino-indanes correspondants.

L'hydrogénation catalytique des nitrosochlorures a commencé en 1949 avec les travaux de R. PERROT et HOLBEIN (11). Ces auteurs ont montré qu'au cours de l'hydrogénation des nitrosochlorures en présence de nickel de Raney, il se produisait, d'une part l'hydrogénolyse de l'atome de chlore avec formation d'acide chlorhydrique et d'autre part la réduction du dérivé nitrosé en amine.

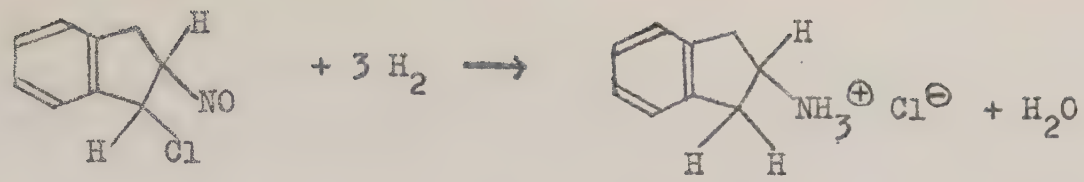
Nos nitrosochlorures n'ayant pas pu être hydrogénés à la température et à la pression ordinaire, nous avons alors utilisé la méthode de l'hydrogénation sous pression (50 atm.), à une température de 50°, mise au point par R. PERROT et WODEY (12).

Ainsi que l'ont noté les chercheurs précédents, beaucoup de nitrosochlorures ne sont pas stables vis-à-vis des alcools et en particulier du méthanol, le solvant usuel d'hydrogénation, le groupement méthoxyle se substituant au chlore de la façon suivante :



Nous avons dosé nos chlorhydrates d'amine obtenus par la méthode ZEISEL-VIEBOCK (70) utilisé pour le dosage du groupement OCH_3 mais nous n'avons jamais trouvé plus de 0,26 % de groupement méthoxyle, ce qui prouve l'inaction de nos nitrosochlorures sur l'alcool méthylique.

En prenant comme exemple l'hydrogénation du nitrosochlorure de l'indène, nous pouvons représenter ainsi l'hydrogénation de nos nitrosochlorures :

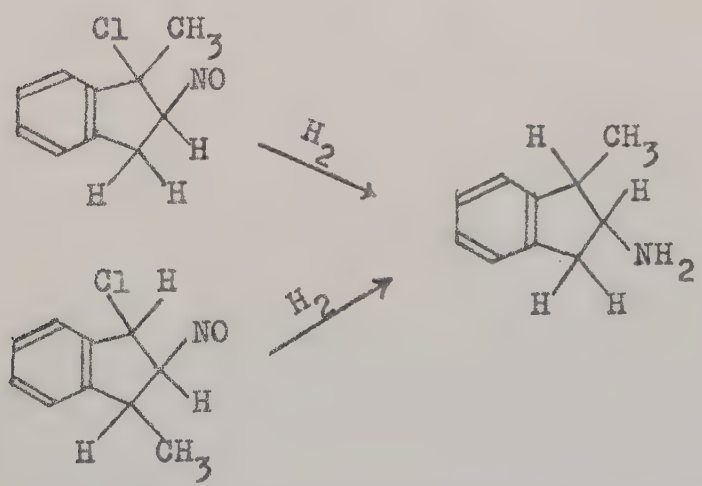


En fait cette réaction n'est pas aussi simple. En principe l'acide chlorhydrique formée est neutralisée immédiatement mais en pratique, il réagit sur le nickel car nos filtrats d'hydrogénation contiennent toujours des cations Ni^{++} et il désactive ainsi quelque peu le catalyseur.

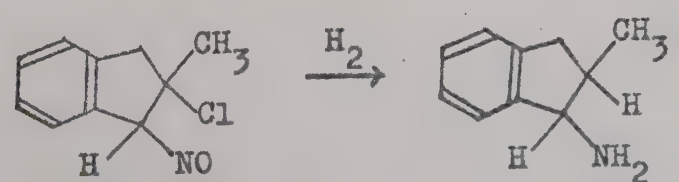
Cette hydrogénation n'est pas quantitative. On recueille souvent des fractions plus ou moins importantes de produits non salifiés que nous n'avons pu caractériser.

Cette hydrogénation nous permet de vérifier les hypothèses que nous avons formulées quant à la structure des nitrosochlorures.

Ainsi, par hydrogénation des nitrosochlorures du méthyl-1 indène et du méthyl-3 indène, on obtient le méthyl-1 amino-2 indane,



et par hydrogénation du nitrosochlorure de méthyl-2 indène, le méthyl-2 amino-1 indane,



Action de la potasse alcoolique suivie d'un entraînement à la vapeur sur les solutions mères de préparation des nitrosochlorures.

Par action de la potasse alcoolique sur les solutions mères de nos nitrosochlorures après avoir enlevé le précipité formé, nous obtenons par entraînement à la vapeur les nitro-indènes, en petites quantités il est vrai. Par contre si nous soumettons le précipité seul à cette même action, nous n'obtenons rien.

On peut supposer que dans nos solutions mères on aurait formation, à côté du nitrosochlorure, de produits susceptibles de donner le dérivé mononitré. Il suffit d'imaginer la formation d'oxyde d'azote (III) conduisant aux nitrosites.

METHODES GENERALES D'ANALYSE

Dosage de l'azote.

Nous avons employé la méthode de Kjeldahl (semi-microméthode). Nous avons effectué la minéralisation dans un matras à l'aide de l'acide sulfurique concentré en présence d'un catalyseur au sulfate de cuivre ($CuSO_4$: 10 % ; K_2SO_4 : 90 %). Dans le cas où l'azote se trouve lié à l'oxygène, la substance a été réduite par l'acide iodhydrique en tube scellé à 180ºC pendant 12 heures avant de la soumettre à la digestion sulfurique.

Dosage du chlore.

Les substances organiques sont minéralisées par le peroxyde de sodium selon la méthode de Parr (71), ou par action du méthoxyde de sodium. Les chlorures sont dosés par la méthode potentiométrique par argentométrie.

Dosage des doubles liaisons.

Nous avons utilisé la méthode de semi-microhydrogénation. La substance est hydrogénée en présence de catalyseur de Baker (charbon renfermant 5 % de palladium) dans l'acide acétique pur. Une burette graduée permet de connaître le volume d'hydrogène absorbé par la substance, celle-ci étant constamment agitée pendant toute la durée de l'hydrogénation.

Dosage du carbone et de l'hydrogène. Dosages divers (N, Cl, O ...).

Ces dosages ont été effectués à l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon, au laboratoire de Microanalyse organique élémentaire du C. N. R. S.

Spectres infrarouges.

Ils ont été enregistrés sur un appareil Beckmann I. R. 9 à double faisceau au laboratoire de Chimie Appliquée de la Faculté des Sciences de Besançon.

PARTIE EXPERIMENTALE

ACTION DU CHLORURE DE NITROSYLE SUR LES HYDROCARBURES INDENIQUES.

OBTENTION DES NITROSOCHLORURES ET DERIVES.

Nitrosochlorure de l'indène.

Préparation.

Dans notre tube laboratoire, nous plaçons 5 g d'indène dissous dans 30 cm^3 d'un mélange à parties égales d'éther et de chloroforme. Nous refroidissons à -20º. Nous laissons distiller NOCl lentement au sein du milieu réactionnel fortement agité. La solution devient très rapidement verte puis peu à peu un précipité blanc apparaît. Nous remarquons un fort dégagement gazeux. Nous agitons encore une heure après la fin de l'addition.

Nous obtenons un précipité blanc au sein d'une solution vert-foncé. On filtre sur büchner, puis on lave plusieurs fois le précipité de nitrosochlorure par de petites quantités d'éther anhydre.

Nous obtenons 4,00 g de nitrosochlorure. Rdt. = 52 %. Ce composé ne présente pas de point de fusion net. Il charbonne à 175º (Litt. F = 175º (9)). Nous avons essayé de le cristalliser dans différent solvants ou mélanges de solvants, mais il se détériore.

La solution verte résiduelle conservée au froid, donne au bout de 24 heures, encore un peu de nitrosochlorure coloré en brun (0,4 g), puis elle se transforme en une huile visqueuse brunâtre.

Analyse.

Dosage du chlore.

Subst. 0,093 g $AgNO_3$ (0,04 N) = 12,85 cm^3 Soit = 19,62 % Cl.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,184 g H_2SO_4 (0,1 N) = 9,90 cm^3 Soit = 7,52 % N.

Calculé pour C_9H_8NOCl (M = 181,5) : 19,55 % Cl 7,71 % N

Nitrolpipéridine de l'indène.

Dans un ballon de 100 cm^3, on introduit 2,5 g de nitrosochlorure, 2,7 g de pipéridine en solution dans 60 cm^3 de benzène.

Chauffage au bain-marie pendant une heure à reflux. La solution benzénique fortement colorée en noir est lavée avec de l'eau qui extrait le chlorure de pipéridinium.

La nitrolamine est soluble dans l'acide acétique diluée et reprécipitée par neutralisation exacte avec l'ammoniaque. On obtient 2,00 g d'un précipité rose, soit un rendement de 64 % par rapport au nitrosochlorure. Elle cristallise en fines aiguilles dans l'alcool méthylique. F = 155º (Litt. F = 154º (9) ; 157º (10).

Analyse.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,095 g H_2SO_4 (0,1 N) = 8,15 cm^3 Soit = 12,02 % N.

Calculé pour $C_{14}H_{18}N_2O$ (M = 230) : 12,16 % N.

Nitrolcyclohexylamine de l'indène.

On chauffe au bain-marie à reflux pendant 1 heure, 2,5 g de nitrosochlorure, 2,7 g de cyclohexylamine dans 80 cm^3 de benzène.

La solution benzénique est fortement colorée en rouge violet. On la lave à l'eau pour extraire le chlorure de cyclohexylammonium.

Analyse.

Dosage potentiométrique des chlorures dans la solution aqueuse.

Solution aqueuse étendue à 250 cm^3.

Prélèvement : 10 cm^3.

$AgNO_3$ (0,04 N) = 13,15 cm^3.

Chlore hydrogénolysé : 0,467 g.

Chlore présent dans le nitrosochlorure : 0,488 g.

On dissout la nitrolamine dans l'acide acétique et on la reprécipite par neutralisation exacte dans l'ammoniaque. On obtient 2,30 g d'un précipité rose, soit un rendement de 69,5 % par rapport au nitrosochlorure.

Cristallisation dans l'alcool méthylique.

Belles aiguilles. F = 147º (Litt. 149º (9)).

Analyse.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,098 g H_2SO_4 (0,1 N) = 7,96 cm^3 Soit = 11,37 % N.

Calculé pour $C_{15}H_{20}N_2O$ (M = 244) : 11,47 % N.

Hydrogénation catalytique du nitrosochlorure de l'indène.

Obtention de l'amino-2 indane.

Conditions opératoires :

8 g de nitrosochlorure
80 cm^3 de méthanol
Ni de 5 g d'alliage de Raney.

Pression 50 atm. Température 80 º Durée 4 h.

Analyse.

Dosage potentiométrique des chlorures dans la solution méthylique.
Solution méthylique étendue à 250 cm^3.
Prélèvement:5 cm^3.
$AgNO_3$ (0,04 N) : 20,90 cm^3.
Chlore hydrogénolysé : 1,482 g.
Chlore présent dans le nitrosochlorure : 1,560 g.

L'alcool méthylique est distillé après avoir ajouté de l'eau et un peu d'acide chlorhydrique de façon à extraire l'amine.

Par addition d'éther on sépare les parties salifiées et non salifiées. Partie non salifiée négligeable.

Partie salifiée.

Par évaporation de l'eau on isole 6,30 g de chlorure brut. Rdt. = 84,5 %.

Le chlorure est cristallisé dans HCl concentré et donne des petites plaquettes. F = 239º (F = 238º) (72).

Analyse du chlorure.

Dosage du chlore.

Subst. 0,092 g $AgNO_3$ (0,04 N) = 12,77 cm^3 Soit = 19,72 % Cl.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,156 g H_2SO_4 (0,1 N) = 8,74 cm^3 Soit = 7,86 % N.

Calculé pour $(C_9H_9NH_3)Cl$ (M = 169,5) 20,11 % Cl 8,25 % N.

On traite 4 g de chlorure précédent par de l'eau. On libère l'amine par action de la soude caustique. On l'extrait à l'éther. On forme le dérivé benzoylé. On obtient 1,8 g d'un précipité blanc qu'on cristallise dans l'alcool. F = 156º (Litt. 157º (72)).

Analyse du dérivé benzoylé.

Subst. 0,204 g H_2SO_4 (0,1 N) = 8,36 cm^3 Soit = 5,72 % N.

Calculé pour $C_{16}H_{15}NO$ (M = 237) 5,90 % N.

Action de la potasse alcoolique suivie d'un entraînement à la vapeur d'eau sur la solution mère de préparation du nitrosochlorure de l'indène

On obtient 0,530 g d'un composé jaune bien cristallisé fondant à 142º, qui s'est révélé être le nitro-2 indène (Litt. F = 141º (3)).

Analyse.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,092 g H_2SO_4 (0,1 N) = 5,68 cm^3 Soit = 8,65 % N.

Calculé pour $C_9H_7NO_2$ (M = 161) 8,69 % N.

Nitrosochlorure du méthyl-1 indène.

Préparation.

5 g de méthyl-1 indène sont dissous dans 30 cm^3 d'un mélange éther-chloroforme. Nous refroidissons à -30º et nous laissons distiller NOCl. La solution devient très rapidement verte, mais le précipité de nitrosochlorure n'apparaît qu'au bout d'une heure environ. Nous agitons encore pendant une heure.

Le précipité est filtré et lavé avec de l'éther. Nous obtenons 3,6 g de nitrosochlorure. Rdt. = 48 %. Ce composé est stable. Son point de fusion n'est pas net (charbonnement à partir de 150º avec un grand dégagement gazeux). La solution verte résiduelle conservée au froid, se détériore en quelques jours et donne une huile noirâtre.

Analyse.

Dosage du chlore.

Subst. 0,098 g $AgNO_3$ (0,04 N) = 12,75 cm^3 Soit 18,25 % Cl.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,116 g H_2SO_4 (0,1 N) = 5,75 cm^3 Soit 6,95 % N.

(Au bout de six mois on trouve 6,06 % N).

Calculé pour $C_{10}H_{10}NOCl$ (M = 195,5) 18,16 % Cl 7,16 % N.

Microanalyse C. N. R. S. (Lyon).

Trouvé : 61,39 % C 5,14 % H 7,11 % N 8,42 % O 18,21 % C

Calculé pour $C_{10}H_{10}NOCl$ (M = 195,5)

61,38 % C 5,11 % H 7,16 % N 8,18 % O 18,16 % C

Nitrolpipéridine du méthyl-1 indène.

Chauffage à reflux pendant une heure, de 2,5 g de nitrosochlorure, 2,7 g de pipéridine en solution dans 80 cm^3 de benzène.

La solution benzénique très noire est lavée pour extraire le chlorure de pipéridinium.

On dissout la nitrolamine dans l'acide acétique et on la reprécipite par neutralisation exacte dans l'ammoniaque. On obtient 1,5 g

d'un précipité rose qu'on cristallise dans l'alcool méthylique. Rdt. = 47 %. F = 153º. La solution benzénique est évaporée et donne une masse résineuse. Par cristallisations successives de celle-ci dans l'alcool méthylique, on isole encore 0,3 g de nitrolpipéridine.

Analyse.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,090 g H_2SO_4 (0,1 N) = 7,30 cm^3 Soit = 11,32 % N.

Calculé pour $C_{15}H_{20}N_2O$ (M = 244) 11,47 % N.

Nitrocyclohexylamine du méthyl-1 indène.

Quantités engagées :

2,5 g de nitrosochlorure
2,5 g de cyclohexylamine
80 cm^3 de benzène.

Mode opératoire habituel.

Analyse.

Dosage potentiométrique des chlorures dans la solution aqueuse.

Solution aqueuse étendue à 250 cm^3.
Prélèvement : 10 cm^3.
$AgNO_3$ (0,04 N) = 12,56 cm^3.
Chlore hydrogénolysé : 0,446 g.
Chlore présent dans le nitrosochlorure : 0,453 g.

On isole par la méthode à l'acide acétique, 1,7 g d'un précipité beige, fondant à 145º. Rdt. = 52,5 %.

Analyse.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,091 g H_2SO_4 (0,1 N) = 7,04 cm^3 Soit = 10,83 % N.

Calculé pour $C_{16}H_{22}N_2O$ (M = 258) 10,85 % N.

Microanalyse C. N. R. S. (Lyon).

Trouvé : 73,74 % C 8,32 % H 11,05 % N 6,55 % O.

Calculé pour $C_{16}H_{22}N_2O$ (M = 258)

74,41 % C 8,52 % H 10,85 % N 6,22 % O

Hydrogénation catalytique du nitrosochlorure.

Obtention du méthyl-1 amino-2 indane.

Conditions opératoires:

8 g de nitrosochlorure
80 cm^3 de méthanol
Ni de 5 g d'alliage de Raney.

Pression 50 atm. Température 80º Durée 4 h.

Analyse.

Dosage potentiométrique des chlorures dans la solution méthylique.
Solution méthylique étendue à 250 cm^3.
Prélèvement : 5 cm^3.
$AgNO_3$ (0,04 N) : 19,94 cm^3.
Chlore hydrogénolysé : 1,416 g.
Chlore présent dans le nitrosochlorure : 1,452 g.

Comme d'habitude, on sépare les parties salifiées et non salifiées. Partie non salifiée négligeable.

Partie salifiée. Par évaporation de l'eau on isole 6 g de chlorure brut. Rdt. = 81,6 %. F = 202º (HCl conc.) (Litt. 201º (73)).

Analyse du chlorure.

Dosage du chlore.

Subst. 0,086 g $AgNO_3$ (0,04 N) = 11,80 cm^3 Soit = 19,46 % Cl.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,144 g H_2SO_4 (0,1 N) = 7,76 cm^3 Soit 7,55 % N.

Calculé pour $C_{10}H_{11}NH_3,Cl$ (M = 220) 19,34 % Cl 7,62 % N.

On forme le dérivé benzoylé. On obtient 1,3 g d'un précipité blanc. F = 136º (alcool) (Litt. F = 137º (73)).

Analyse du dérivé benzoylé.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,188 g H_2SO_4 (0,1 N) = 7,46 cm^3 Soit = 5,77 % N.

Calculé pour $C_{17}H_{17}NO$ (M = 251) 5,60 % N

Nitrosochlorure du méthyl-2 indène.

Préparation.

5 g de méthyl-2 indène sont dissous dans 30 cm^3 d'un mélange éther-chloroforme. On refroidit à -20° et on fait distiller lentement NOCl. La solution devient verte rapidement et un précipité blanc apparaît assez vite. L'opération se fait en une heure et demie.

Le précipité est filtré, lavé à l'éther. Nous recueillons environs 4,5 g d'un précipité blanc très stable à point de fusion net. F = 115°. Rdt. = 67,6 %.

La solution résiduelle abandonnée au froid donne encore du produit, après une nuit. Nous recueillons après cristallisation dans le benzène et le chloroforme, 0,9 g de beaux cristaux de forme hexagonale. Rdt. total = 72 %.

La solution verte résiduelle se détériore lentement (une semaine), en une résine noirâtre.

Analyse.

Dosage du chlore.

Subst. 0,094 g $AgNO_3$ (0,04 N) = 12,30 cm^3 Soit = 18,57 % Cl.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,202 g H_2SO_4 (0,01 N) = 10,14 cm^3 Soit = 7,06 % N

Calculé pour $C_{10}H_{10}NOCl$ (M = 195,5) 18,16 % Cl 7,16 % N

Microanalyse C.N.R.S. (Lyon).

Trouvé 61,40 % C 5,15 % H 7,06 % N 8,18 % O 17,84 % Cl

Calculé pour $C_{10}H_{10}NOCl$ (M = 195,5)

61,38 % C 5,11 % H 7,16 % N 8,18 % O 18,16 % Cl.

Préparation du nitrosochlorure du méthyl-2 indène en tube scellé.

Dans un tube en verre, on introduit en ampoules :

2,6 g de méthyl-2 indène
2,1 g de CCl_4
1,2 g de NOCl (en défaut).

On scelle le tube après avoir fait le vide. On le refroidit dans un mélange de glace et de sel puis on brise les ampoules à l'aide du percuteur.

Aussitôt NOCl se répand dans le tube en même temps que la solution devient verte et qu'un précipité blanc se forme. On constate que le tube s'échauffe. On abandonne le tube à l'obscurité. La coloration brune du chlorure de nitrosyle disparaît peu à peu à mesure que le précipité blanc s'épaissit.

Enfin, la solution verte et le précipité prennent des teinte brunâtres et tout se prend en une masse résineuse au bout de trois jours.

Analyse des gaz (à la burette de Bunte).

Température 22º Pression 747 - 558 = 189 Atm.

Prise : 14,8 cm^3.
Absorption par l'eau : 4 cm^3 (HCl).
Absorption par la soude caustique:nulle (pas de CO_2).
Absorption par le sulfate ferreux : 0,6 cm^3 (NO).
Il reste 10 cm^3 (N_2).
Volume total du tube : 400 cm^3.

Ramené aux conditions normales, on a le pourcentage suivant :

31 % de HCl,
4 % de NO,
65 % de N_2.

Nitrolpipéridine du méthyl-2 indène.

Quantités engagées :

3 g de nitrosochlorure
3,2 g de pipéridine
80 cm^3 de benzène.

Lavage à l'eau, extraction de la nitrolamine par l'acide acétique, précipitation par l'ammoniaque.

On obtient 2 g d'un précipité rose. Rdt = 53,2 %. F = 154º (alcool).

Analyse.

Subst. 0,092 g H_2SO_4 (0,1 N) = 7,52 cm^3 Soit = 11,44 % N

Calculé pour $C_{15}H_{20}N_2O$ (M = 244) 11,47 % N.

Microanalyse C. N. R. S. (Lyon).

Trouvé : 73,63 % C 7,99 % H 11,48 % N 6,88 % O

Calculé pour $C_{15}H_{20}N_2O$ (M = 244) 73,77 % C 8,20 % H 11,47 % N
6,56 % O

Nitrolcyclohexylamine du méthyl-2 indène.

Quantités engagées :

2,7 g de nitrosochlorure
2,7 g de cyclohexylamine
80 cm^3 de benzène.

Analyse.

Dosage potentiométrique du chlore dans la solution aqueuse.

Solution aqueuse étendue à 250 cm^3.
Prélèvement : 10 cm^3.
$AgNO_3$ (0,04 N) : 13,30 cm^3.
Chlore hydrogénolysé : 0,472 g.
Chlore présent dans le nitrosochlorure : 0,490 g.

Par traitement habituel on isole 1,75 g d'un précipité bistre.

Rdt. = 53,6 %. F = 146º. Par évaporation de la solution benzénique on isole 0,300 g de produit souillé.

Analyse.

Subst. 0,194 g H_2SO_4 (0,1 N) = 14,78 cm^3 Soit = 10,66 % N.

Calculé pour $C_{16}H_{22}N_2O$ (M = 258) 10,85 % N.

Microanalyse C. N. R. S. (Lyon).

Trouvé : 73,86 % C 7,40 % H 10,80 % N 6,74 % O.

Calculé pour $C_{16}H_{22}N_2O$ (M = 258)

74,41 % C 8,52 % H 10,85 % N 6,22 % O.

Hydrogénation catalytique du nitrosochlorure.

Obtention du méthyl-2 amino-1 indane.

Conditions opératoires :

8 g de nitrosochlorure
80 cm^3 de méthanol
5 g de nickel de Raney.

Pression 50 kg Température 80º Durée 4 h.

Analyse.

Dosage potentiométrique du chlorure dans la solution méthylique.

Solution méthylique étendue à 250 cm^3.
Prélèvement : 5 cm^3.
$AgNO_3$ (0,04 N) = 19,86 cm^3.
Chlore hydrogénolysé : 1,410 g.
Chlore présent dans le nitrosochlorure : 1,452 g.

Traitement habituel à l'acide chlorhydrique dilué. Partie non salifiée négligeable.

Partie salifiée : Par évaporation de l'eau on isole 5,70 g de chlorure. Rdt. = 76,1 %. F = 230º (HCl conc.) (Litt. F = 229º (52)).

Analyse.

Dosage du chlore.

Subst. 0,088 g $AgNO_3$ (0,04 N) 11,87 cm^3 Soit 19,15 % Cl.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,202 g H_2SO_4 (0,1 N) 10,93 cm^3 Soit 7,58 % N.

Calculé pour $\left[C_{10}H_{11}NH_3\right]Cl$ (M = 183,5) 19,34 % Cl 7,58 % N.

On forme le dérivé benzoylé. On obtient environ 1,2 g de produit. F = 151º (Litt. F = 149º (52)).

Analyse.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,198 g H_2SO_4 (0,1 N) = 7,94 cm^3 Soit 5,61 % N.

Calculé pour $C_{17}H_{17}NO$ (M = 251) 5,60 % N.

Nitrosochlorure du méthyl-3 indène.

Préparation.

5 g de méthyl-3 indène sont dissous dans 30 cm^3 d'un mélange d'éther et de chloroforme. On fait distiller NOCl à -30º.

La solution devient verte, mais le précipité blanc n'apparaît pas immédiatement (après une heure d'agitation et lorsque tout NOCl a été additionné). L'opération dure deux heures et demie.

Le précipité est filtré et lavé par de l'éther. Nous obtenons 2,70 g de nitrosochlorure. Rdt = 36 %. Ce composé est peu stable. Au bout de 48 heures il se transforme en une résine. Son point de fusion n'est pas net et il charbonne à partir de 60º.

Analyse.

Dosage du chlore.

Subst. 0,096 g $AgNO_3$ (0,04 N) = 12,20 cm^3 Soit 18,05 % Cl.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,188 g H_2SO_4 (0,1 N) = 9,52 cm^3 Soit 7,09 % N.

Calculé pour $C_{10}H_{10}NOCl$ (M = 195,5) 18,15 % Cl 7,16 % N.

Nitrolpipéridine du méthyl-3 indène.

Quantités engagées :

2,5 g de nitrosochlorure
2,7 g de pipéridine
80 cm^3 de benzène.

On obtient 1,30 g d'un composé rose gris. Rdt. = 42 %. F = 142º.

Analyse.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,186 g H_2SO_4 (0,1 N) = 15,08 cm^3 Soit 11,35 % N

Calculé pour $C_{15}H_{20}N_2O$ (M = 244) 11,47 % N.

Nitrolcyclohexylamine du méthyl-3 indène.

Quantités engagées :

2 g de nitrosochlorure
2 g de cyclohexylamine
80 cm^3 de benzène.

Analyse.

Dosage potentiométrique des chlorures dans la solution aqueus

Solution aqueuse étendue à 250 cm^3.
Prélèvement : 10 cm^3.
$AgNO_3$ (0,4 N) = 9,4 cm^3.
Chlore hydrogénolysé : 0,334 g.
Chlore présent dans le nitrosochlorure : 0,363 g.

Extraction de la nitrolamine par l'acide acétique. On obtient 1,20 g d'un précipité grisâtre. Rdt. = 48,7 %. F = 144º.

L'évaporation de la solution benzénique nous fournit après plu-

sieurs cristallisations dans l'alcool méthylique, environ 0,300 g de produit.

Analyse.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,188 g H_2SO_4 (0,1 N) = 15,24 cm^3 Soit = 11,34 % N.

Calculé pour $C_{16}H_{22}N_2O$ (M = 258) 10,85 % N.

Hydrogénation catalytique du nitrosochlorure.

Obtention du méthyl-1 amino-2 indane.

Conditions opératoires :

4,7 g de nitrosochlorure.
80 cm^3 de méthanol
Ni de 5 g d'alliage de Raney.

Pression 50 Atm. Température 80º Durée 4 h.

Analyse.

Dosage potentiométrique des chlorures dans la solution méthylique.

Solution méthylique étendue à 250 cm^3.
Prélèvement : 5 cm^3.
$AgNO_3$ (0,04 N) : 11,70 cm^3.
Chlore hydrogénolysé : 0,830 g.
Chlore présent dans le nitrosochlorure : 0,853 g.

On sépare les parties salifiées et non salifiées. Partie non salifiée négligeable.

Partie salifiée : Par évaporation de l'eau, on isole 3,44 g de chlorure. Rdt. = 78 %. F = 202º (Litt. 201º (73)).

On n'a pas de dépression du point de fusion lorsqu'on mélange ce chlorure à celui obtenu à partir de l'hydrogénation du nitrosochlorure du méthyl-1 indane. Donc on est bien en présence de la même substance.

Pour l'analyse de ce chlorure et du dérivé benzoylé de l'amine, voir hydrogénation du méthyl-1 indène.

Les nitrosochlorures et dérivés obtenus à partir des méthyl-5,6 et 7 indènes ayant des propriétés très voisines de ceux obtenus avec l'indène et le méthyl-1 indène, nous décrirons très brièvement les modes opératoires.

Nitrosochlorure du méthyl-5 indène.

Action de NOCl à -30º sur 5 g de méthyl-5 indène dissous dans 30 cm^3 de solution d'éther et de chloroforme.

L'opération dure 1 heure 30 minutes environ.

On isole 3,60 g de nitrosochlorure stable (48 %) charbonnant à partir de 150º.

Analyse.

Dosage du chlore.

Subst. = 0,098 g $AgNO_3$ (0,04 N) = 12,53 cm^3 Soit = 18,34 % Cl.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,184 g H_2SO_4 (0,1 N) = 9,30 cm^3 Soit 7,07 % N.

Calculé pour $C_{10}H_{10}NOCl$ (M = 195,5) 18,16 % Cl 7,16 % N.

Nitrolpipéridine du méthyl-5 indène.

Chauffage à reflux pendant 1 heure, de 2,5 g de nitrosochlorure, 2,7 g de pipéridine et 80 cm^3 de benzène.

Extraction du chlorure par de l'eau.

Extraction de l'amine par action de l'acide acétique suivie d'une neutralisation par l'ammoniaque.

On isole 1,50 g d'un produit rosâtre. Rdt. = 49 %. F = 151º.

Analyse.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,204 g H_2SO_4 (0,1 N) = 16,50 cm^3 Soit 11,32 % N

Calculé pour $C_{15}H_{20}NO$ (M = 244) 11,47 % N.

Nitrolcyclohexylamine du méthyl-5 indène.

Chauffage à reflux pendant 1 heure de 2 g de nitrosochlorure, 2 g de cyclohexylamine et 80 cm^3 de benzène.

Extraction du chlorure par l'eau.

Analyse.

Dosage potentiométrique du chlorure dans la solution aqueuse.

Prélèvement : 10 cm^3. (Solution étendue à 250 cm^3).

$AgNO_3$ (0,04 N) : 8,48 cm^3.

Chlore hydrogénolysé : 0,301 g.

Chlore présent dans le nitrosochlorure : 0,344 g.

Extraction de l'amine par l'acide acétique, suivie d'une cristallisation par l'ammoniaque.

On isole 1,23 g d'un précipité bistre. Rdt. = 50,2 %. F = 142º.

Analyse.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,184 g H_2SO_4 (0,1 N) = 14,12 cm^3 Soit = 10,74 % N.

Calculé pour $C_{16}H_{22}N_2O$ (M = 258) 10,85 % N.

Microanalyse C. N. R. S. (Lyon).

Trouvé : 74,46 % C 8,04 % H 10,74 % N 6,52 % O.

Calculé pour $C_{16}H_{22}N_2O$ (M = 258)

74,42 % C 8,53 % H 10,85 % N 6,20 % O.

Hydrogénation catalytique du nitrosochlorure du méthyl-5 indène.

Obtention du méthyl-6 amino-2 indane.

Conditions opératoires :

5,8 g de nitrosochlorure

80 cm^3 de méthanol

Ni de R. g d'alliage de Raney

Pression 50 Atm. Température 80º Durée 4 h.

Analyse.

Dosage potentiométrique du chlorure dans la solution méthylique.

Solution méthylique à 250 cm^3.
Prélèvement : 5 cm^3.
$AgNO_3$ (0,04 N) = 13,90 cm^3.
Chlore hydrogénolysé : 0,987 g.
Chlore présent dans le nitrosochlorure : 1,053 g.

On acidifie la solution méthylique par HCl dilué. On évapore l'alcool. Il reste une huile qu'on reprend par l'eau. On isole un sel impur, qu'il est assez difficile de purifier, aussi avons-nous préféré passer directement du dérivé benzoylé qui s'isole plus facilement pur. On dissous le chlorure dans l'eau. On libère l'amine par action de la soude caustique et on l'extrait à l'éther. On forme le dérivé benzoylé avec un léger excès de chlorure de benzoyle. On isole 2,70 g d'un produit blanc qu'on cristallise dans l'alcool. Rdt. = 36,4 %. F = 151º.

Analyse.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,297 g H_2SO_4 (0,1 N) = 11,82 cm^3 Soit 5,57 % N.

Calculé pour $C_{17}H_{17}NO$ (M = 251). 5,60 % N

Nitrosochlorure du méthyl-6 indène.

5 g de méthyl-6 indène donnent 3,10 g de nitrosochlorure charbonnant à 150º. Rdt. = 42 %.

Analyse.

Dosage du chlore.

Subst. 0,098 g $AgNO_3$ (0,04 N) = 12,53 cm^3 Soit = 18,16 % Cl.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,18 g H_2SO_4 (0,1 N) = 9,56 cm^3 Soit = 7,12 % N.

Calculé pour $C_{10}H_{10}NOCl$ (M = 195,5) 18,16 % Cl 7,16 % N.

Microanalyse C. N. R. S. (Lyon).

Trouvé : 61,74 % C 5,32 % H 7,12 % N 8,19 % O 18,49 % Cl.

Calculé pour $C_{10}H_{10}NOCl$ (M = 195,5)

61,38 % C 5,11 % H 7,16 % N 8,18 % O 18,16 % Cl.

Nitrolpipéridine du méthyl-6 indène.

2,5 g de nitrosochlorure donnent 1,6 g de nitrolamine. F = 151-152º (alcool). Rdt. = 51 %.

Analyse.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,184 g H_2SO_4 (0,1 N) = 15,80 cm^3 Soit = 12,02 % N.

Calculé pour $C_{15}H_{20}NO$ (M = 244) 11,47 % N.

Nitrolcyclohexylamine du méthyl-6 indène.

2,6 g de nitrosochlorure donnent 1,6 g de produit. F = 141º. Rdt. = 48 %.

Analyse.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,198 g H_2SO_4 (0,1 N) = 15,18 cm^3 Soit = 10,73 % N.

Calculé pour $C_{16}H_{22}N_2O$ (M = 258) 10,85 % N.

Dosage potentiométrique des chlorures dans la solution aqueuse de chlorure de cyclohexylammonium. Solution aqueuse étendue à 250 cm^3.

Prélèvement : 10 cm^3.

$AgNO_3$ (0,04 N) : 12,93 cm^3.

Chlore hydrogénolysé : 0,459 g.

Chlore présent dans le nitrosochlorure : 0,472 g.

Hydrogénation catalytique du nitrosochlorure du méthyl-6 indène.

Obtention du méthyl-5 amino-2 indane.

Conditions opératoires :

5,2 g de nitrosochlorure
80 cm^3 de méthanol
Ni de 5 g d'alliage de Raney.

Pression 50 Atm. Température 80º Durée 4 h.

Analyse.

Dosage potentiométrique des chlorures dans la solution méthylique.

Solution méthylique étendue à 250 cm^3.
Prélèvement : 5 cm^3.
$AgNO_3$ (0,04 N) = 13,07 cm^3.
Chlore hydrogénolysé : 0,928 g.
Chlore présent dans le nitrosochlorure : 0,944 g.

Passage au dérivé benzoylé. On obtient 2,50 g d'un produit blanc qu'on cristallise dans l'alcool. Rdt. = 37,4 %. F = 153º.

Analyse.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,282 g H_2SO_4 (0,01 N) = 11,1 cm^3 Soit = 5,51 % N.

Calculé pour $C_{15}H_{20}NO$ (M = 244) 5,60 % N.

Nitrosochlorure du méthyl-7 indène.

5 g de méthyl-7 indène donnent 3,70 g de nitrosochlorure charbonnant vers 110º. Rdt. = 48,6 %..

Analyse.

Dosage du chlore.

Subst. 0,094 g $AgNO_3$ (0,04 N) = 12,62 cm^3 Soit = 18,68 % Cl.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,192 g H_2SO_4 (0,1 N) = 9,70 cm^3 Soit = 7,07 % N.

Calculé pour $C_{10}H_{10}NOCl$ (M = 195,5) 18,16 % Cl 7,16 % N.

Nitrolpipéridine du méthyl-7 indène.

3 g de nitrosochlorure donnent 1,9 g de nitrolpipéridine. Rdt. = 50,6 %. F = 150º (alcool).

Analyse.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,104 g H_2SO_4 (0,1 N) = 8,40 cm^3 Soit = 11,31 % N.

Calculé pour $C_{15}H_{20}N_2O$ (M = 244) 11,47 % N.

Microanalyse C. N. R. S. (Lyon).

Trouvé : 74,02 % C 8,17 % H 11,39 % N 6,78 % O.

Calculé pour $C_{15}H_{20}N_2O$ (M = 244)

73,77 % C 8,20 % H 11,47 % N 6,56 % O.

Nitrocyclohexylamine du méthyl-7 indène.

2,3 g de nitrosochlorure donnent 2,3 g de cyclohexylamine. Extraction du chlorure par l'eau.

Analyse.

Dosage potentiométrique des chlorures dans la solution aqueuse

Solution aqueuse étendue à 250 cm^3.
Prélèvement : 10 cm^3.
$AgNO_3$ (0,04 N) = 11,10 cm^3.
Chlore hydrogénolysé : 0,394 g.
Chlore présent dans le nitrosochlorure : 0,417 g.

On isole 1,6 g d'un précipité beige. Rdt. = 52,6 %. F = 139º (alcool).

Analyse.

Subst. 0,182 g H_2SO_4 (0,1 N) = 14,04 cm^3 Soit = 10,79 % N.

Calculé pour $C_{16}H_{22}N_2O$ (M = 258) 10,85 % N.

Hydrogénation du nitrosochlorure du méthyl-7 indène.

Obtention du méthyl-4 amino-2 indane.

Conditions opératoires :

5,5 g de nitrosochlorure
80 cm^3 de méthanol
Ni de 5 g d'alliage de Raney.

Pression 50 Atm. Température 80º Durée 4 h.

Analyse.

Dosage potentiométrique du chlorure dans la solution méthylique.

Solution méthylique étendue à 250 cm^3.
Prélèvement : 5 cm^3.
$AgNO_3$ (0,04 N) : 13,63 cm^3.
Chlore hydrogénolysé : 0,968 g.
Chlore présent dans le nitrosochlorure : 0,997 g.

On isole 2,50 g de dérivé benzoylé qu'on cristallise dans l'alcool. Rdt. = 35,6 %. F = 154º.

Analyse.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,273 g H_2SO_4 (0,1 N) = 10,77 cm^3 Soit = 5,52 % N.

Calculé pour $C_{17}H_{17}NO$ (M = 251) 5,60 % N.

Nitrosochlorure du diméthyl-1-3 indène.

Action de NOCl à -30º sur 6 g de diméthyl-1-3 indène dissous dans 30 cm^3 d'un mélange d'éther et de chloroforme.

L'opération dure 1 h. 30.

On isole 4,85 g de nitrosochlorure stable. Rdt. = 55 %. F = 109º (sans charbonnement).

Analyse.

Dosage des chlorures.

Subst. 0,096 g $AgNO_3$ (0,04 N) = 11,54 cm^3 Soit = 17,07 % Cl.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,288 g H_2SO_4 (0,1 N) = 13,71 cm^3 Soit = 6,66 % N.

Calculé pour $C_{11}H_{12}NOCl$ (M = 209,5) 16,94 % Cl 6,68 % N.

Microanalyse C. N. R. S. (Lyon).

Trouvé : 63,01 % C 5,66 % H 6,42 % N 16,80 % Cl.

Calculé pour $C_{11}H_{12}NOCl$ (M = 209,5)

63 % C 5,72 % H 6,68 % N 16,94 % Cl.

Nitrolpipéridine du diméthyl-1-3 indène.

Chauffage à reflux pendant 1 heure, de 3 g de nitrosochlorure, 3 g de pipéridine et 80 cm^3 de benzène.

Extraction du chlorure par l'eau.

Extraction de l'amine par l'acide acétique suivie d'une précipitation par l'ammoniaque.

On isole 2 g de nitrolpipéridine. Rdt. = 52 %. F = 153º (alcool).

Analyse.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,198 g H_2SO_4 (0,1 N) = 15,18 cm^3 Soit 10,73 % N.

Calculé pour $C_{16}H_{22}N_2O$ (M = 258) 10,85 % N.

Nitrolcyclohexylamine du diméthyl-1-3 indène.

Chauffage à reflux pendant 1 heure, de 3,1 g de nitrosochlorure, 3 g de cyclohexylamine dans 80 cm^3 de benzène.

Extraction du chlorure par l'eau.

Analyse.

Dosage potentiométrique des chlorures dans la solution aqueuse.

Prélèvement : 10 cm^3.

$AgNO_3$ (0,04 N) = 14,27 cm^3.

Chlore hydrogénolysé : 0,506 g.

Chlore présent dans le nitrosochlorure : 0,525 g.

Extraction de la nitrolcyclohexylamine par l'acide acétique. Reprécipitation par l'ammoniaque.

On isole 2 g de précipité. Rdt. = 53 %. F = 143º (alcool).

Analyse.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,144 g H_2SO_4 (0,1 N) = 10,50 cm^3 Soit = 10,21 % N.

Calculé pour $C_{17}H_{24}N_2O$ (M = 272) 10,28 % N.

Hydrogénation du nitrosochlorure du diméthyl-1-3 indène.

Obtention du diméthyl-1-3 amino-2 indane.

Conditions opératoires :

4,65 g de nitrosochlorure
80 cm^3 de méthanol
Ni de 5 g d'alliage de Raney.

Pression 50 Atm. Température 80º Durée 4 h.

Analyse.

Dosage potentiométrique des chlorures dans la solution méthylique étendue à 250 cm^3.

Prélèvement : 5 cm^3.

$AgNO_3$ (0,04 N) : 10,87 cm^3.

Chlore hydrogénolysé : 0,772 g.

Chlore présent dans le nitrosochlorure : 0,788 g.

Acidification par HCl. On évapore l'alcool méthylique. On obtient

un produit verdâtre qu'on dissout dans l'eau. On ajoute de la soude caustique et de l'éther et on précipite le dérivé benzoylé par un léger excès de chlorure de benzoyle. On obtient 2,8 g d'un produit blanc qu'on cristallise dans l'alcool. Rdt. = 48,6 %. F = 142º.

Analyse.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,266 g H_2SO_4 (0,1 N) = 9,68 cm^3 Soit = 5,09 % N.

Calculé pour $C_{18}H_{19}NO$ (M = 265) 5,27 % N.

Nitrosochlorure du diméthyl-2-3 indène.

5 g de diméthyl-2-3 indène sont dissous dans 30 cm^3 d'un mélange d'éther et de chloroforme en volumes égaux.

On fait distiller NOCl vers -35º.

La solution devient verte, mais aucun précipité n'apparaît.

On refroidit alors vers -50º. Un léger précipité blanc apparaît alors lentement (au bout d'une heure d'agitation après que tout NOCl a été additionné).

Le précipité est filtré, lavé à l'éther, mais en l'espace de 5 minutes, il se décompose en donnant une huile résineuse.

Nitrosochlorure du diméthyl-3-5 indène.

Action de NOCl à -30º sur 6 g de diméthyl-3-5 indène dissous dans 30 cm^3 d'un mélange éther-chloroforme.

L'opération dure 1 h. 30 mn.

On isole 3,3 g de nitrosochlorure, produit relativement peu stable, qui se détériore en quelques jours. Rdt. = 37,5 %, charbonnant à partir de 80º.

Analyse.

Dosage du chlore.

Subst. 0,084 g $AgNO_3$ (0,04 N) = 10,05 cm^3 Soit = 17 % Cl.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,272 g H_2SO_4 (0,1 N) = 12,82 cm^3 Soit 6,60 % N.

Calculé pour $C_{11}H_{12}NOCl$ (M = 209,5) 16,94 % Cl 6,68 % N.

Nitrolpipéridine du diméthyl-3-5 indène.

Par traitement habituel on isole 1,4 g de nitrolpipéridine. Rdt. = 43 %. F = 150º. Cristallisation dans l'alcool.

Analyse.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,198 g H_2SO_4 (0,1 N) = 15,18 cm^3 Soit 10,73 % N.

Calculé pour $C_{16}H_{22}N_2O$ (M = 258) 10,85 % N.

Microanalyse C. N. R. S. (Lyon).

Trouvé : 74,53 % C 8,51 % H 10,72 % N 6,75 % O.

Calculé pour $C_{16}H_{22}N_2O$ (M = 258)

74,42 % C 8,53 % H 10,85 % N 6,20 % O.

Nitrolcyclohexylamine du diméthyl-3-5 indène.

Quantités engagées :

2,00 g de nitrosochlorure
2 g de cyclohexylamine
80 cm^3 de benzène.

Analyse.

Dosage potentiométrique des chlorures dans la solution aqueuse

Solution aqueuse étendue à 250 cm^3.
Prélèvement : 10 cm^3.
$AgNO_3$ (0,04 N) = 9,55 cm^3.
Chlore hydrogénolysé : 0,339 g.
Chlore présent dans le nitrosochlorure : 0,350 g.

Par traitement habituel on isole 1,2 g de nitrolamine qu'on cris-

tallise dans l'alcool. Rdt. = 42 %. F = 142º.

Analyse.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,126 g H_2SO_4 (0,1 N) = 9,28 cm^3 Soit 10,31 % N

Calculé pour $C_{17}H_{24}N_2O$ (M = 272) 10,28 % N.

Hydrogénation du nitrosochlorure du diméthyl-3-5 indène.

Obtention du diméthyl-1-6 amino-2 indane.

Conditions opératoires :

7 g de nitrosochlorure
80 cm^3 de méthanol
Ni de 5 g d'alliage de Raney.

Pression 50 Atm. Température 80º Durée 4 h.

Analyse.

Dosage potentiométrique des chlorures dans la solution méthylique.

Solution méthylique étendue à 250 cm^3.
Prélèvement : 5 cm^3.
$AgNO_3$ (0,04 N) = 16,33 cm^3.
Chlore hydrogénolysé : 1,159 g.
Chlore présent dans le nitrosochlorure : 1,182 g.

Par traitement habituel, on isole 3,3 g d'un produit blanc qu'on cristallise dans l'alcool. Rdt. = 37 %. F = 154º.

Analyse.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,242 g H_2SO_4 (0,1 N) = 8,92 cm^3 Soit = 5,16 % N.

Calculé pour $C_{18}H_{19}NO$ (M = 265) 5,27 % N.

Microanalyse C. N. R. S. (Lyon).

Trouvé : 63,14 % C 5,87 % H 6,47 % N 7,97 % O 17,10 % Cl

Calculé pour $C_{11}H_{12}NOCl$ (M = 209,5)

63 % C 5,72 % H 6,68 % N 7,63 % O 16,94 % Cl

Nitrolpipéridine du diméthyl-3-7 indène.

Par traitement habituel, 3 g de nitrosochlorure donnent 1,60 g d'un composé rosâtre qu'on cristallise dans l'alcool. Rdt. = 43 %. F = 152º (alcool).

Analyse.

Dosage de l'azote

Subst. 0,126 g H_2SO_4 (0,1 N) = 9,70 cm^3 Soit = 10,77 % N.

Calculé pour $C_{16}H_{22}N_2O$ (M = 2,58) 10,85 % N.

Nitrolcyclohexylamine du diméthyl-3-7 indène.

On chauffe à reflux pendant 1 heure, 2,6 g de nitrosochlorure, 2,50 g de cyclohexylamine et 80 cm^3 de benzène.

On extrait le chlorure par de l'eau.

Analyse.

Dosage des chlorures dans la solution aqueuse.

Solution aqueuse étendue à 250 cm^3.

Prélèvement : 10 cm^3.

$AgNO_3$ (0,04 N) : 11,94 cm^3.

Chlore hydrogénolysé : 0,424 g.

Chlore présent dans le nitrosochlorure : 0,443 g.

On extrait la nitrolcyclohexylamine par l'acide acétique et on la fait précipiter par neutralisation exacte à l'aide de l'ammoniaqu

On isole 1,5 g de produit bistre qu'on cristallise dans l'alcool. Rdt. = 44 %. F = 146º.

Analyse.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,137 g H_2SO_4 (0,1 N) = 10,02 cm^3 Soit = 10,23 % N.

Calculé pour $C_{17}H_{24}N_2O$ (M = 276) 10,28 % N

Hydrogénation du nitrosochlorure du diméthyl-3,, indène.

Obtention du diméthyl-1-4 amino-2 indane.

Conditions opératoires:

6,50 g de nitrosochlorure
80 cm^3 de méthanol
Ni de 5 g d'alliage de Raney.

Pression 50 Atm. Température 80º Durée 4 h.

Analyse.

Dosage potentiométrique du chlorure effectué sur la solution méthylique.

Solution méthylique étendue à 250 cm^3.
Prélèvement : 5 cm^3.
$AgNO_3$ (0,04 N) : 15,26 cm^3.
Chlore hydrogénolysé : 1,083 g.
Chlore présent dans le nitrosochlorure : 1,105 g.

On isole le dérivé benzoylé par traitement habituel. On obtient 3,3 g de produit. Rdt. = 39 %. F = 150-152º (alcool).

Analyse.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,324 g H_2SO_4 (0,1 N) = 12,28 cm^3 Soit = 5,30 % N.

Calculé pour $C_{18}H_{19}NO$ (M = 265) 5,27 % N.

Nitrosochlorure de l'éthyl-3 indène.

On fait agir NOCl à -30º sur 5 g d'éthyl-3 indène dissous dans 30 cm^3 d'une solution d'éther et de chloroforme.

L'opération dure environ 2 heures.

On isole 2,75 g d'un composé blanc, peu stable qui se détériore en l'espace de 48 heures. Rdt. = 38 %, charbonne sans fondre à partir de 100º.

Analyse.

Dosage du chlore.

Subst. 0,096 g $AgNO_3$ (0,04 N) = 11,54 cm^3 Soit = 17,07 % Cl.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,272 g H_2SO_4 (0,1 N) = 12,82 cm^3 Soit = 6,60 % N.

Calculé pour $C_{11}H_{12}NOCl$ (M = 209,5) 16,94 % Cl 6,68 % N.

Nitrolpipéridine de l'éthyl-3 indène.

On chauffe à reflux pendant 1 heure, 4 g de nitrosochlorure, 4 g de pipéridine et 80 cm^3 de benzène.

On extrait le chlorure par de l'eau.

On extrait la nitrolpipéridine par l'acide acétique puis on la précipite par neutralisation exacte par de l'ammoniaque. On isole 1,6 g d'un précipité rosâtre qu'on cristallise dans l'alcool. Rdt. = 32 %. F = 151º.

Analyse.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,198 g H_2SO_4 (0,1 N) = 15,18 cm^3 Soit = 10,73 % N.

Calculé pour $C_{16}H_{22}N_2O$ (M = 258) 10,85 % N.

Nitrolcyclohexylamine de l'éthyl-3 indène.

On chauffe à reflux pendant 1 heure, 3 g de nitrosochlorure,

2,7 g de cyclohexylamine dans 80 cm^3 de benzène.

On extrait le chlorure par l'eau.

On extrait l'amine par l'acide acétique puis on la précipite par neutralisation exacte par de l'ammoniaque. On isole 1,6 g d'un composé beige. Rdt. = 39 %. F = 145º (alcool).

Analyse.

Dosage des chlorures dans la solution aqueuse.

Solution aqueuse étendue à 250 cm^3.
Prélèvement : 10 cm^3.
$AgNO_3$ (0,04 N) : 11,94 cm^3.
Chlore hydrogénolysé : 0,424 g.
Chlore présent dans le nitrosochlorure : 0,443 g.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,144 g H_2SO_4 (0,1 N) = 10,50 cm^3 Soit : 10,21 % N.

Calculé pour $C_{17}H_{24}N_2O$ (M = 272) 10,28 % N.

Nitrosochlorure de l'éthyl-2 indène.

Nous faisons agir NOCl à -30º sur 6 g d'éthyl-2 indène dissous dans 30 cm^3 d'un mélange d'éther et de chloroforme. La solution verdit très rapidement et un précipité blanc apparaît assez vite.

L'opération dure 1 h. 30 mn.

Le précipité obtenu est lavé à l'éther. Nous recueillons 3,7 g d'un composé blanc très stable à point de fusion net. Rdt. = 62 %. F = 112º.

La solution résiduelle abandonnée au froid donne encore du produit cristallisé (environ 0,4 g) avant de se détériorer lentement en une résine noirâtre.

Analyse.

Dosage du chlore.

Subst. 0,154 g $AgNO_3$ (0,04 N) = 18,80 cm^3 Soit = 17,33 % Cl.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,149 g H_2SO_4 (0,1 N) = 6,98 cm^3 Soit = 6,55 % N.

Calculé pour $C_{11}H_{12}NOCl$ (M = 209,5) 16,94 % Cl 6,68 % N.

Microanalyse C. N. R. S. (Lyon).

Trouvé : 63,21 % C 5,65 % H 6,59 % N 7,82 % O 17,83 %Cl.

Calculé pour $C_{11}H_{12}NOCl$ (M = 209,5).

63 % C 5,72 % H 6,68 % N 7,63 % O 16,94 %Cl.

Nitrolpipéridine de l'éthyl-2 indène.

On chauffe à reflux pendant 1 heure, 4 g de nitrosochlorure, 4 g de pipéridine et 80 cm^3 de benzène. On extrait le chlorure de pipéridinium par de l'eau. On dissout la nitrolamine dans l'acide acétique, puis on la précipite par neutralisation exacte avec l'ammoniaque. On obtient 2,5 g d'un précipité rose qu'on cristallise dans l'alcool. Rdt. 51 %. F = 154º..

Analyse.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,182 g H_2SO_4 (0,1 N) = 14,08 cm^3 Soit = 10,83 % N.

Calculé pour $C_{16}H_{22}N_2O$ (M = 258) 10,85 % N.

Microanalyse C. N. R. S. (Lyon).

Trouvé : 74,31 % C 8,55 % H 10,74 % N 6,44 % O.

Calculé pour $C_{16}H_{22}N_2O$ (M = 258)

74,42 % C 8,53 % H 10,85 % N 6,20 % O.

Nitrolcyclohexylamine de l'éthyl-2 indène.

On chauffe à reflux, 4,7 g de nitrosochlorure, 4 g de cyclohexylamine dans 80 cm^3 de benzène.

Extraction du chlorure de cyclohexylammonium par de l'eau.

Analyse.

Dosage des chlorures dans la solution aqueuse.

Solution aqueuse étendue à 250 cm^3.
Prélèvement : 10 cm^3.
$AgNO_3$ (0,04 N) : 10,70 cm^3.
Chlore hydrogénolysé : 0,760 g.
Chlore présent dans le nitrosochlorure : 0,790 g.

On extrait la nitrocyclohexylamine par de l'acide acétique puis on la précipite par neutralisation exacte avec l'ammoniaque.

On isole 3 g de nitrolcyclohexylamine qu'on cristallise dans l'alcool. Rdt. = 49,2 %. F = 145º.

Analyse.

Dosage de l'azote.

Subst. 0,103 g H_2SO_4 (0,1 N) = 7,51 cm^3 Soit = 10,20 % N.

Calculé pour $C_{17}H_{24}N_2O$ (M = 272) 10,28 % N.

Hydrogénation du nitrosochlorure de l'éthyl-2 indène.

Obtention de l'éthyl-2 amino-1 indane.

Conditions opératoires :

4,35 g de nitrosochlorure
80 cm^3 de méthanol
Ni de 5 g d'alliage de Raney.

Pression 50 Atm. Température 80º Durée 4 h.

Analyse.

Dosage des chlorures dans la solution méthylique.

Solution méthylique étendue à 250 cm^3.

Prélèvement : 5 cm^3.

$AgNO_3$ (0,04 N) : 10,17 cm^3.

Chlore hydrogénolysé : 0,718 g.

Chlore présent dans le nitrosochlorure : 0,737 g.

Après avoir acidifié par HCl et évaporé le méthanol, on extrait à l'éther.

On obtient par évaporation de la solution aqueuse un chlorure fortement coloré en vert. On traite par la soude caustique. On extrait l'amine à l'éther et on prépare le dérivé benzoylé.

On obtient 2 g de précipité blanc qu'on cristallise dans l'alcool. Rdt. = 37 %. F = 150º.

Analyse.

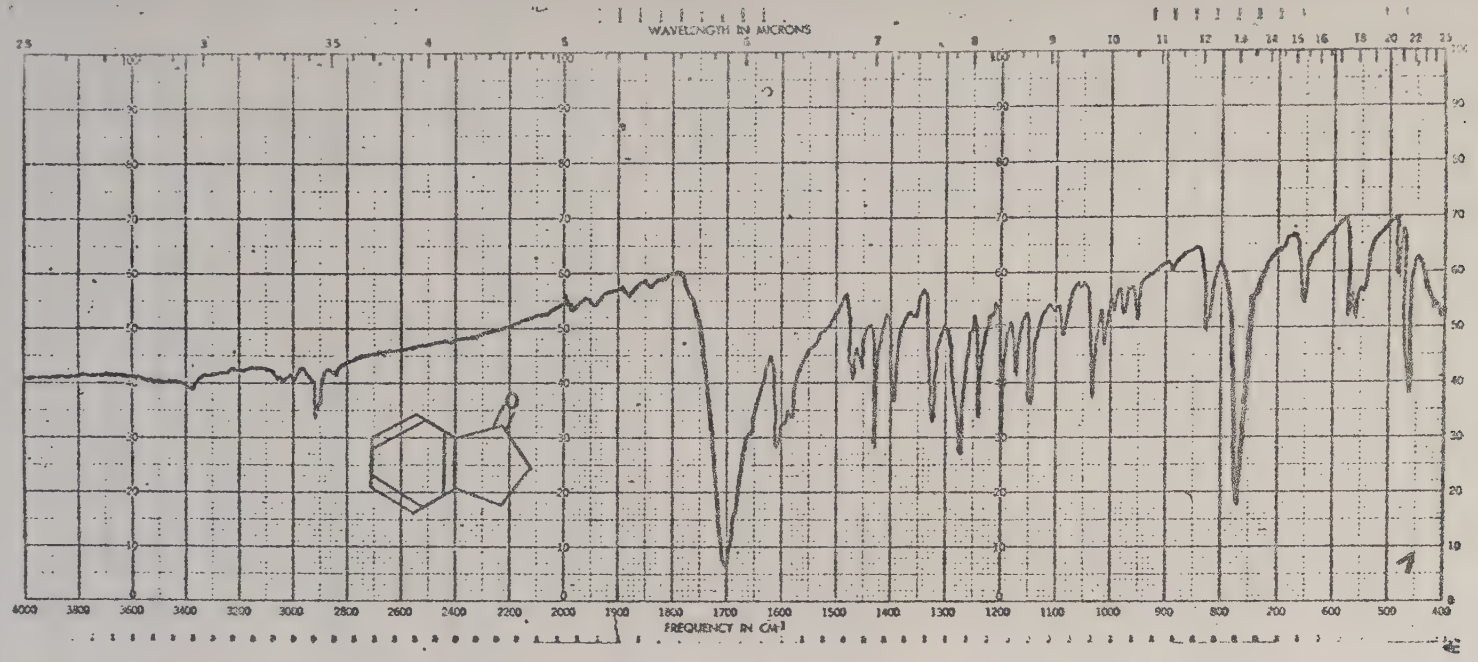
Dosage de l'azote.

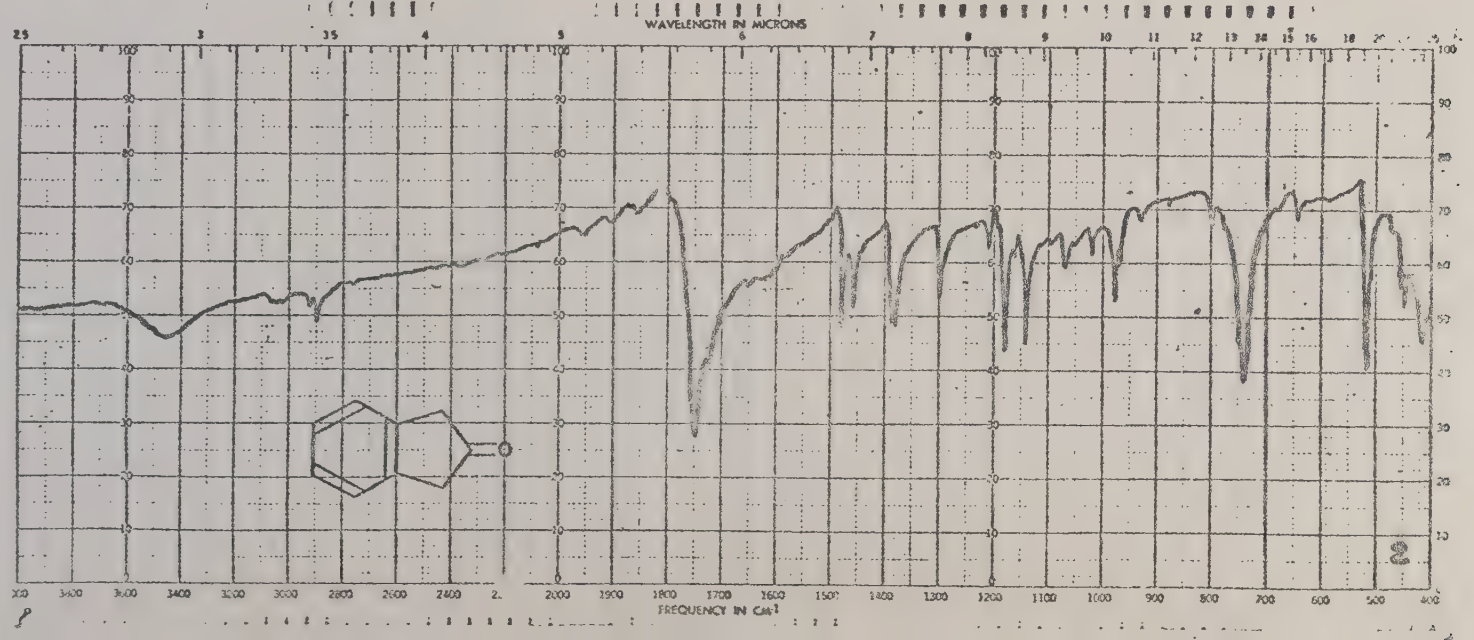
Subst. 0,142 g H_2SO_4 (0,1 N) = 5,33 cm^3 Soit = 5,25 % N.

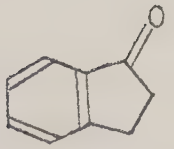
Calculé pour $C_{18}H_{19}NO$ (M = 265) 5,27 % N.

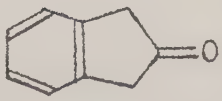
ETUDE SPECTRALE INFRAROUGE

DE QUELQUES UNS DE NOS COMPOSES.


WAVELENGTH IN MICRONS
FREQUENCY IN CM-1
1


WAVELENGTH IN MICRONS
FREQUENCY IN CM-1
2

Spectre 1. Spectre infrarouge de l'indanone-1 

Spectre 2. Spectre infrarouge de l'indanone-2 

Les spectres infrarouges de ces deux cétones se différencient essentiellement par la bande d'absorption due à la vibration de valence ν(C=O). Pour l'indanone-1 où la conjugaison avec le noyau benzénique et le groupement C=O est possible, on trouve ν(C=O) à la fréquence de 1705 cm^{-1}. Pour l'indanone-2 où cette conjugaison n'est pas possible, nous trouvons la bande ν(C=O) à une fréquence plus élevée (1750 cm^{-1}).

Pour le reste, les deux spectres sont pratiquement identiques.

Vers 750 cm^{-1}, nous observons une forte bande due au balancement hors du plan du cycle des quatre atomes d'hydrogène adjacents du noyau benzénique γ (C-H).

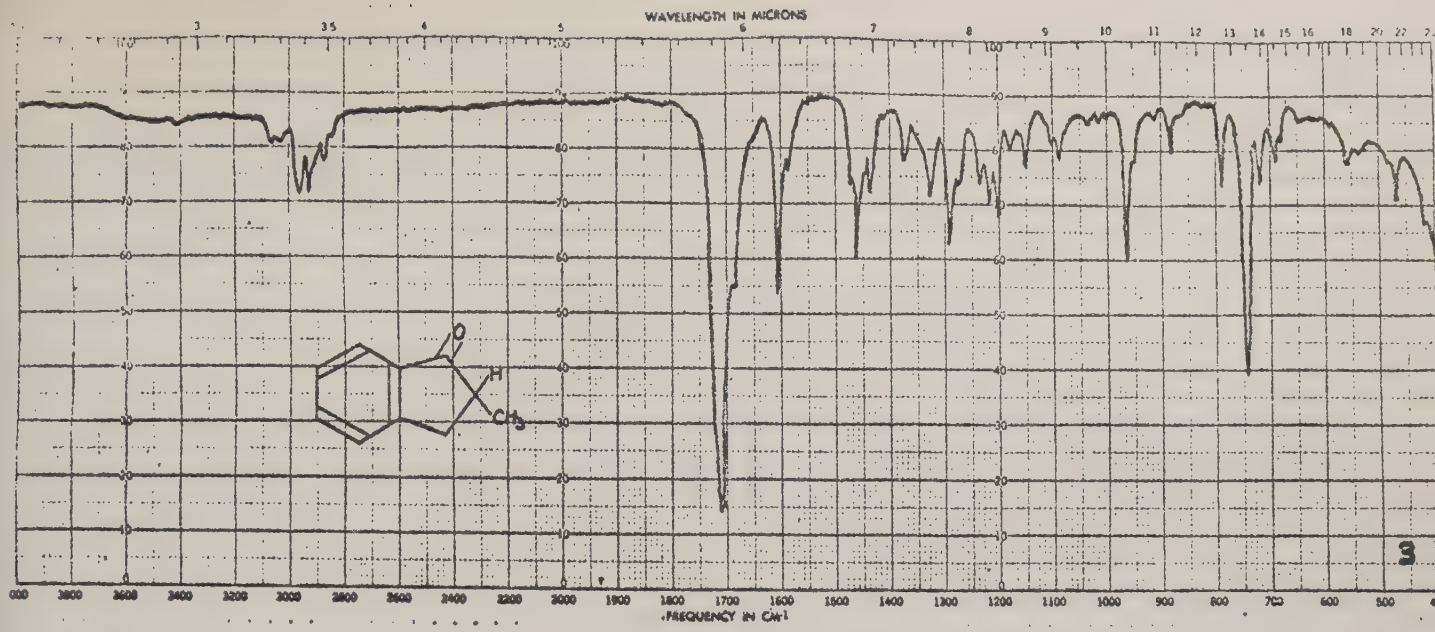
Entre 1000 et 1400 cm^{-1}, nombreuses bandes dues au noyau benzénique, difficiles à préciser.

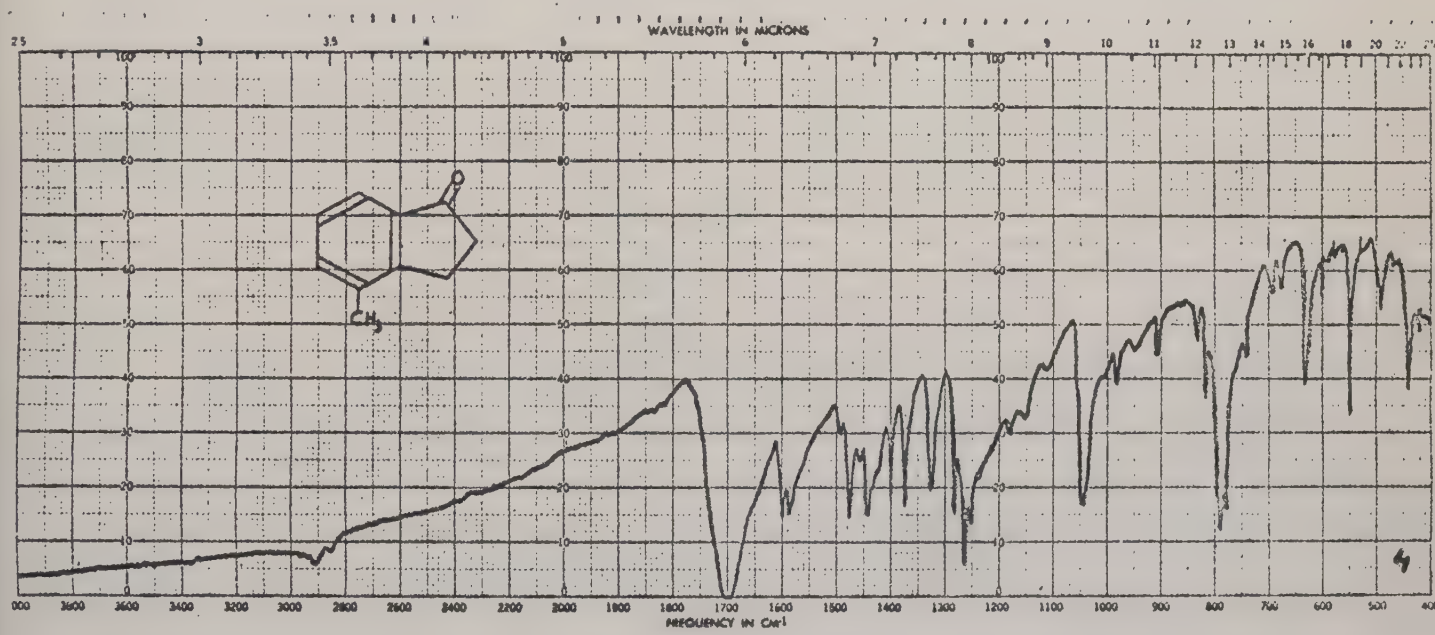
Vers 1450 cm^{-1}, on note une bande due à la vibration de déformation δ (C-H) des groupements CH_2.

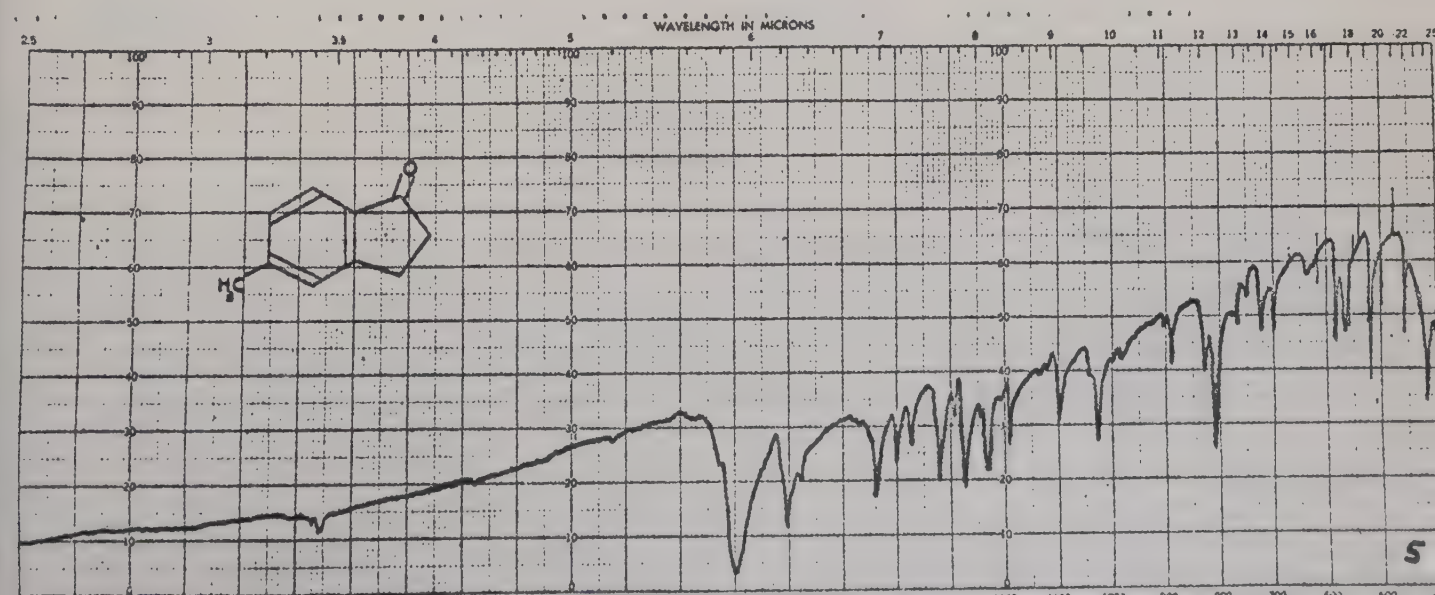
A 1600 cm^{-1}, se situe la vibration de valence ν(C=C) nette sur le spectre de l'indanone-1, peu visible par contre sur celui de l'indanone-2.

Dans la région 2900-2920 cm^{-1}, on trouve les vibrations de valence ν(C-H) du noyau pentagonal (atomes de carbone aliphatiques) et dans la région 3000-3060 cm^{-1}, les vibrations ν(C-H) du noyau benzénique (atomes de carbones aromatiques).

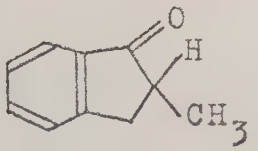
Sur le spectre de l'indanone-1 on note une faible bande à 3380 cm^{-1} attribuable au premier harmonique de la vibration de valence ν(C=O).


WAVELENGTH IN MICRONS
FREQUENCY IN CM-1
3


WAVELENGTH IN MICRONS
FREQUENCY IN CM-1
4


WAVELENGTH IN MICRONS
5

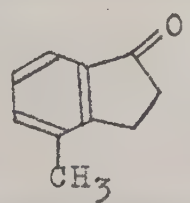
Spectre 3. Spectre infrarouge de la méthyl-2 indanone-1.



Nous avons un spectre identique à celui obtenu avec l'indanone-1. Il apparaît deux bandes nouvelles dues aux déformations δ(C-H) du groupement CH_3 :

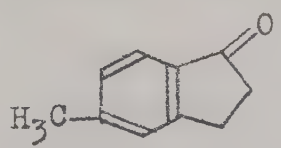
La bande $\delta(C-H)_{symétrique}$ apparaissant à 1370 cm^{-1} et la bande $\delta(C-H)_{antisymétrique}$ à 1470 cm^{-1} se confondant avec la bande δ(C-H) du groupement CH_2.

Spectre 4. Spectre infrarouge de la méthyl-4 indanone-1.

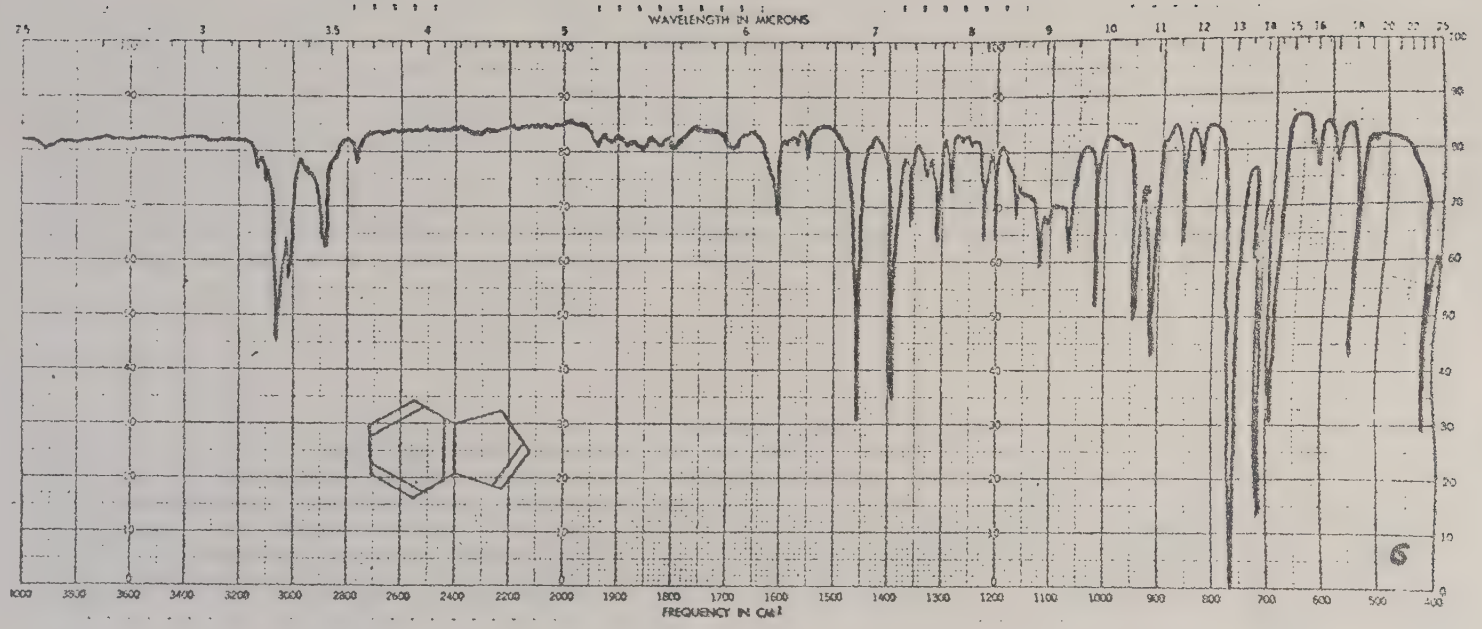


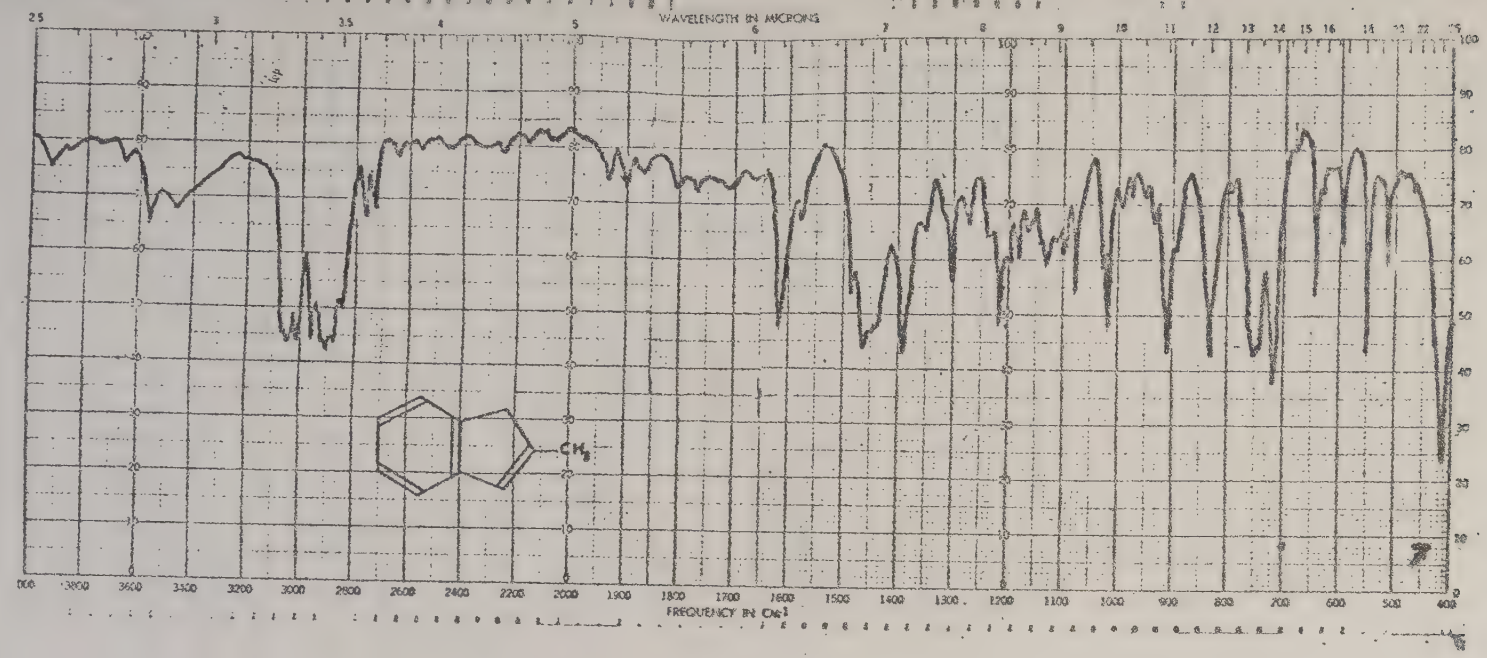
Spectre identique à celui obtenu avec la méthyl-2 indanone se différenciant seulement par la bande γ(C-H) qui se trouve déplacé de 750 cm^{-1} à 790 cm^{-1} car maintenant nous n'avons que trois atomes d'hydrogène adjacents sur le noyau benzénique alors que nous en avions quatre avec la méthyl-2 indanone-1.

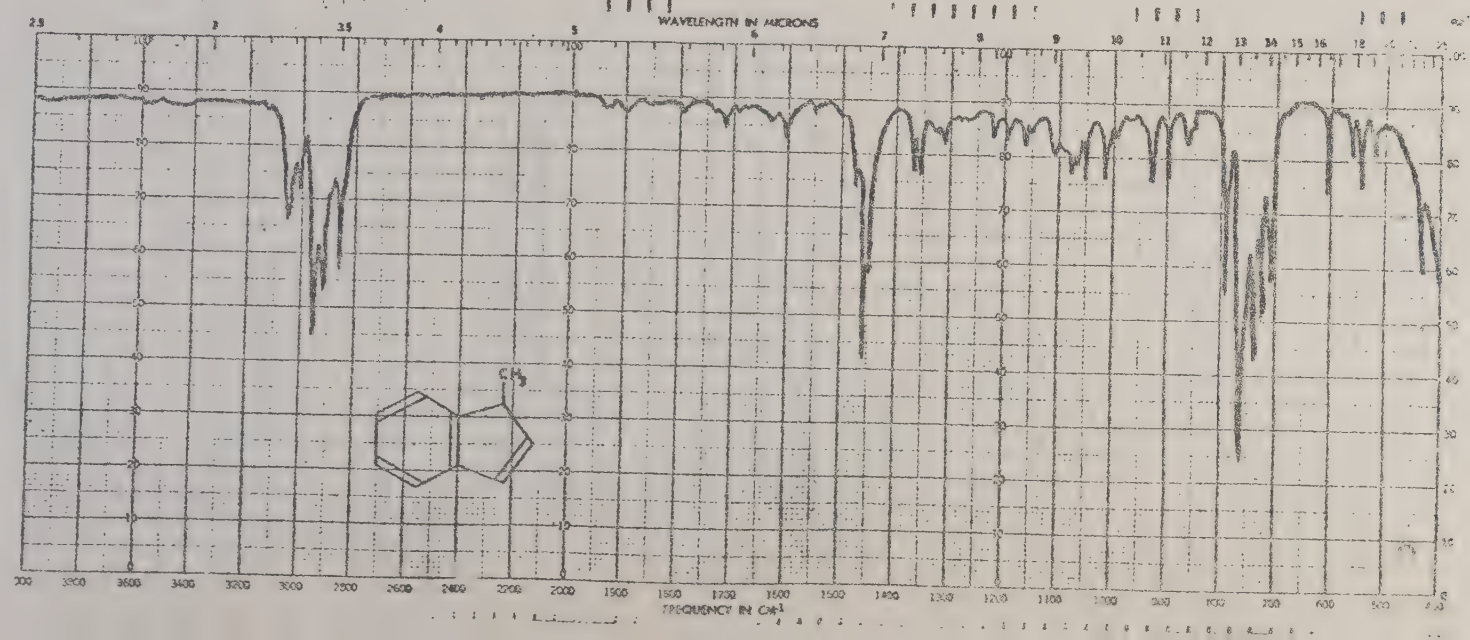
Spectre 5. Spectre infrarouge de la méthyl-5 indanone-1.

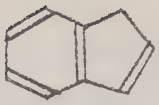


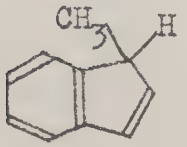
Ce spectre se différencie du précédent par les bande γ(C-H). La bande due au γ(C-H) des deux atomes d'hydrogène adjacents du noyau benzénique se situe à 810 cm^{-1} et la bande γ(C-H) de l'atome d'hydrogène fixé sur l'atome de carbone 4 se place à 890 cm^{-1}.

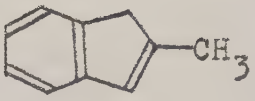

WAVELENGTH IN MICRONS
FREQUENCY IN CM.⁻¹
6


WAVELENGTH IN MICRONS
FREQUENCY IN CM-1
CH3


WAVELENGTH IN MICRONS
FREQUENCY IN CM-1
CH3

Spectre 6. Spectre I. R. de l'indène. 

Spectre 8. Spectre I. R. du méthyl-1 indène. 

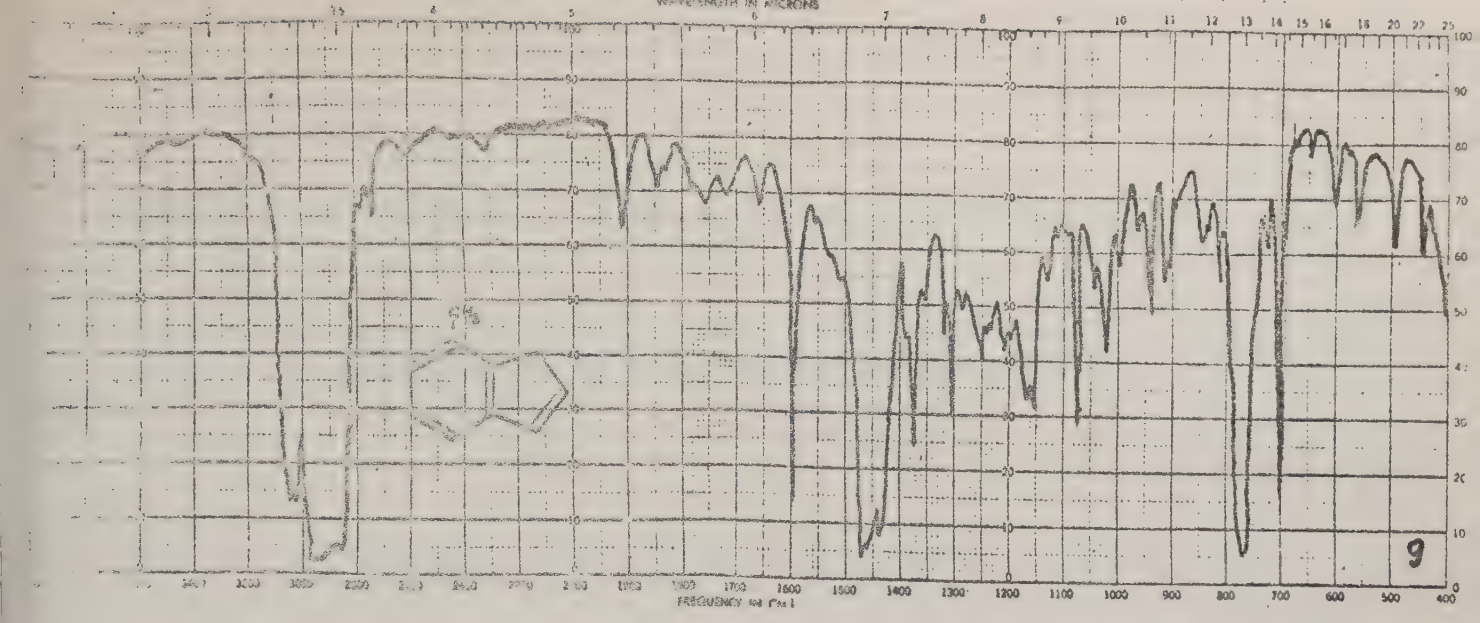
Spectre 7. Spectre I. R. du méthyl-2 indène. 

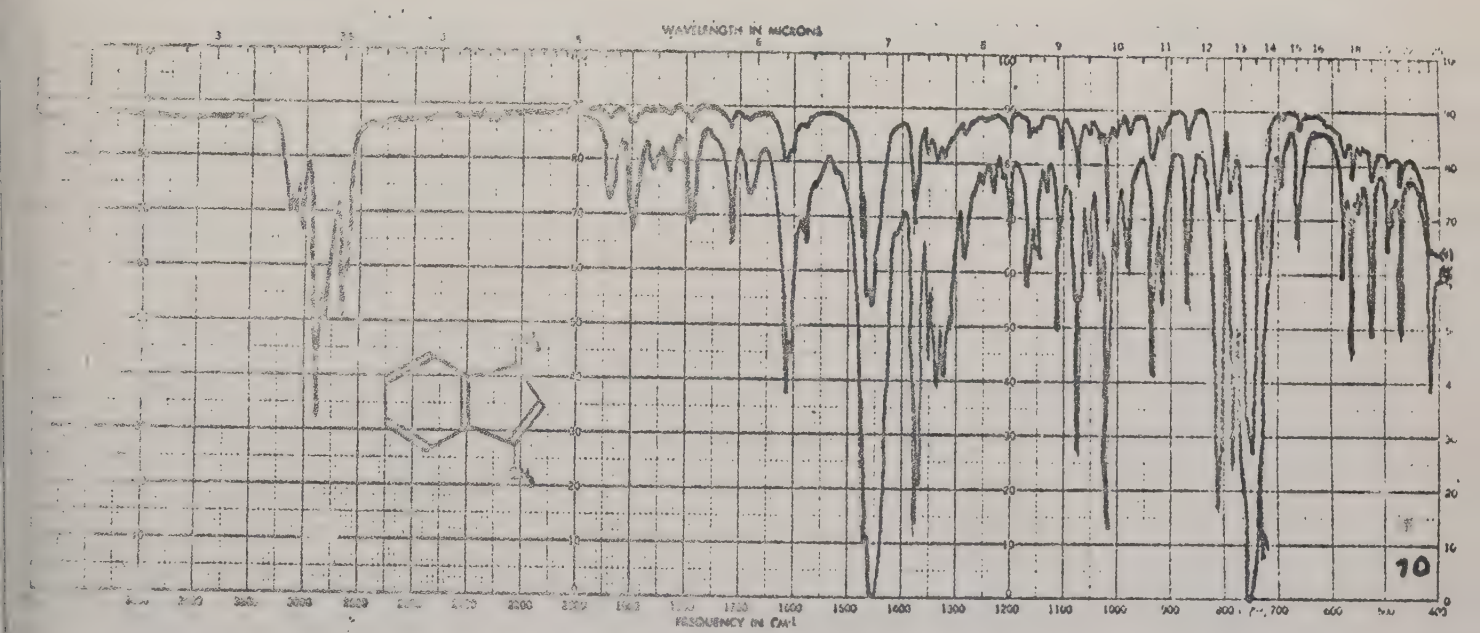
Nous notons que ces trois spectres présentent une forte bande à 720 cm^{-1} que nous pouvons attribuer à la vibration de balancement γ(C-H) de la double liaison éthylénique du noyau pentagonal (double liaison cis).

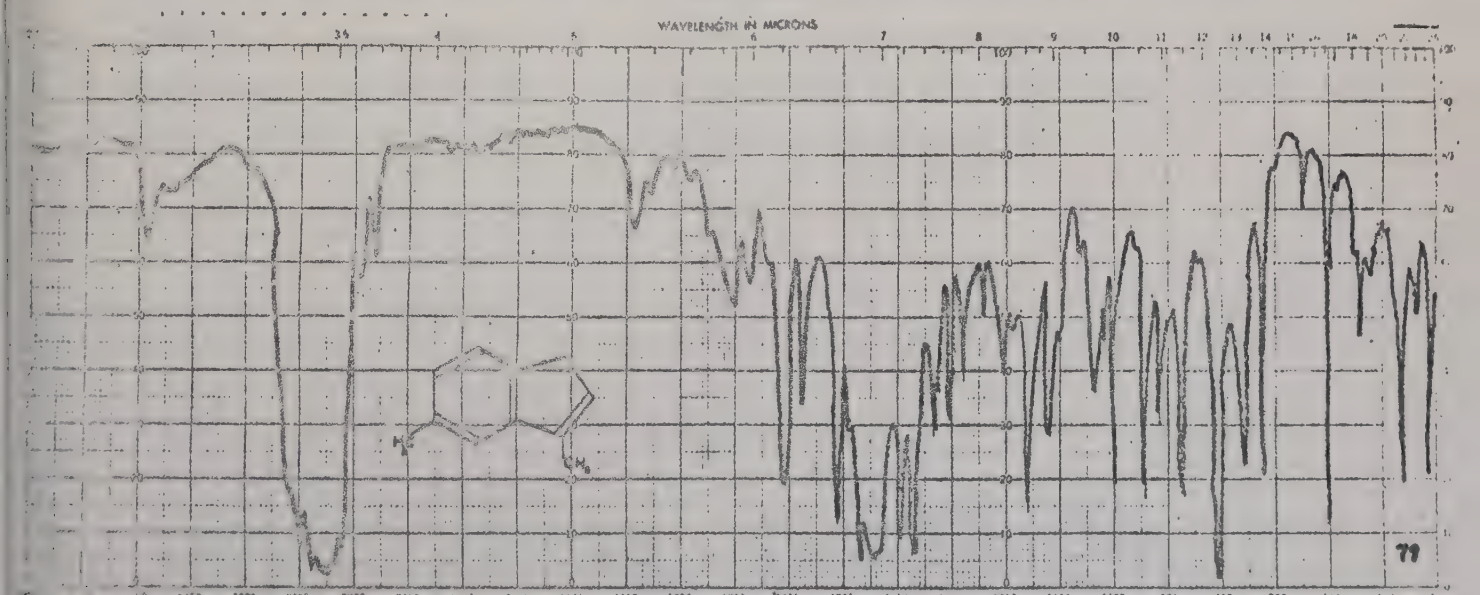
A 760 cm^{-1} nous retrouvons la forte bande γ(C-H) des quatre atomes d'hydrogène adjacents du noyau benzénique. Dans le spectre de l'indène, la forte bande à 1460 cm^{-1} est due à la vibration δ(C-H) du groupement CH_2. Dans les spectres du méthyl-1 et méthyl-2 indène, la vibration $\delta(C-H)_{symétrique}$ du groupement CH_3 donne une faible bande vers 1350 cm^{-1} et la vibration $\delta(C-H)_{antisymétrique}$ du même groupement se confond avec la vibration δ(C-H) du groupement CH_2 à 1450 cm^{-1} (bande avec épaulement).

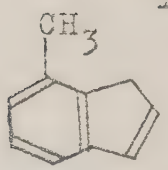
Les trois spectres présentent à 1600 cm^{-1} une bande d'intensité variable due à la vibration de valence ν(C=C).

Les bandes dues aux vibrations de valence des groupements C-H sont très fortes. Les ν(C-H) aliphatiques se situant vers 2900 cm^{-1} et les ν(C-H) aromatiques entre 3000 et 3060 cm^{-1}.

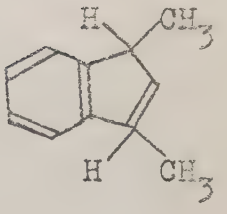

9


WAVELENGTH IN MICRONS
10

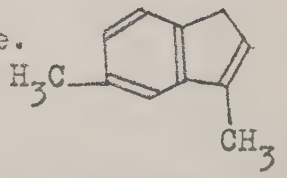

WAVELENGTH IN MICRONS
11



Spectre 9. Spectre infrarouge du méthyl-7 indène.



Spectre 10. Spectre infrarouge du diméthyl-1-3 indène.



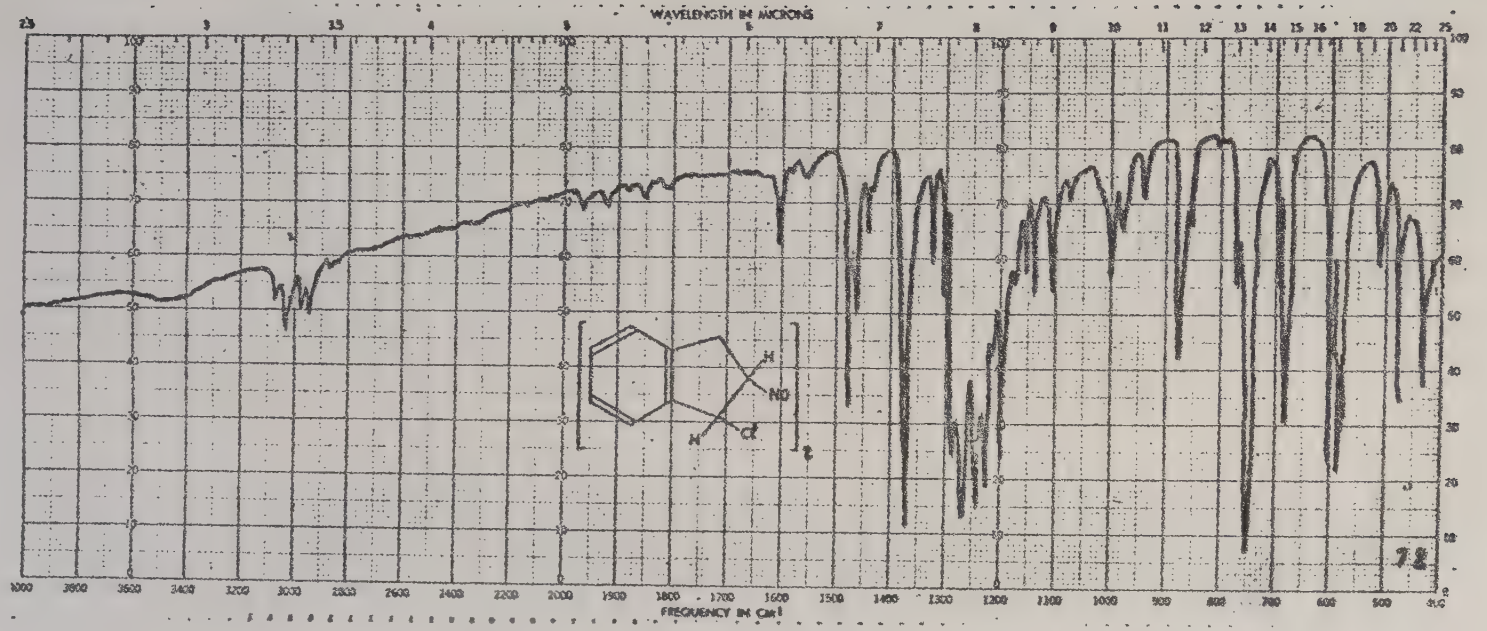
Spectre 11. Spectre infrarouge du diméthyl-3-5 indène.

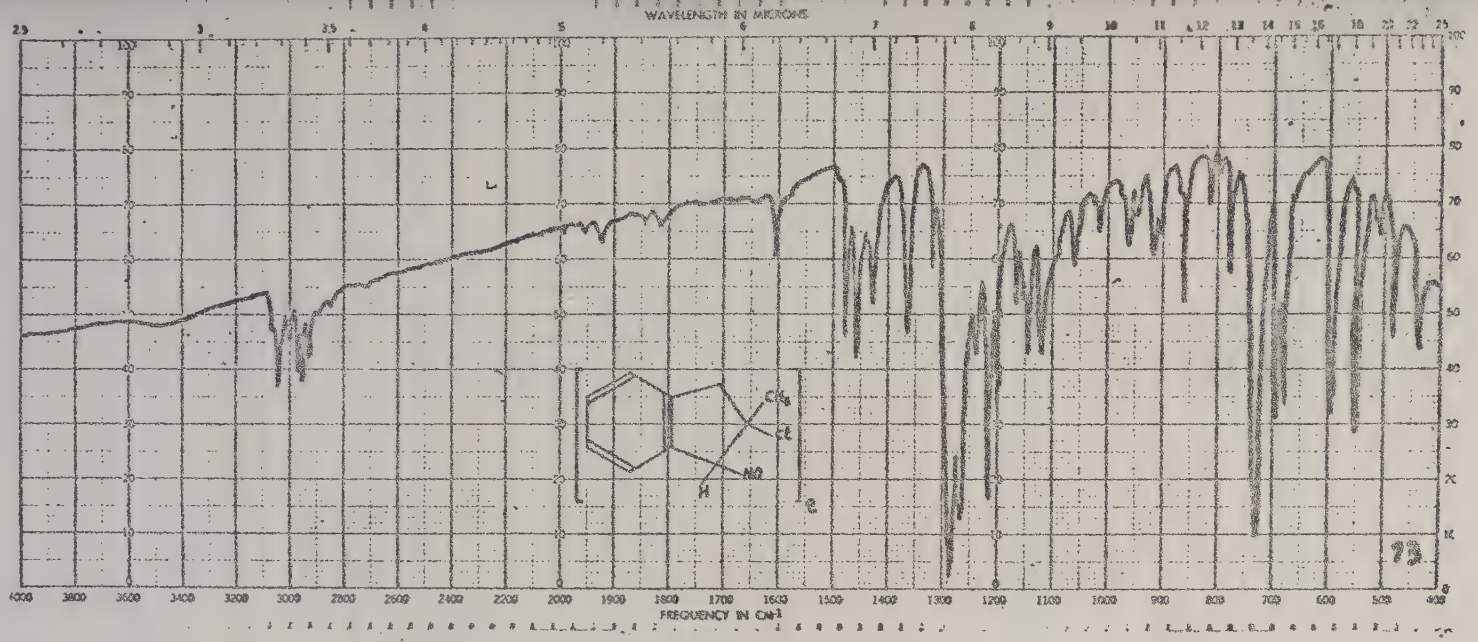
Spectres identiques aux spectres précédents avec les quelques modifications suivantes observables sur les spectre 9 et 11.

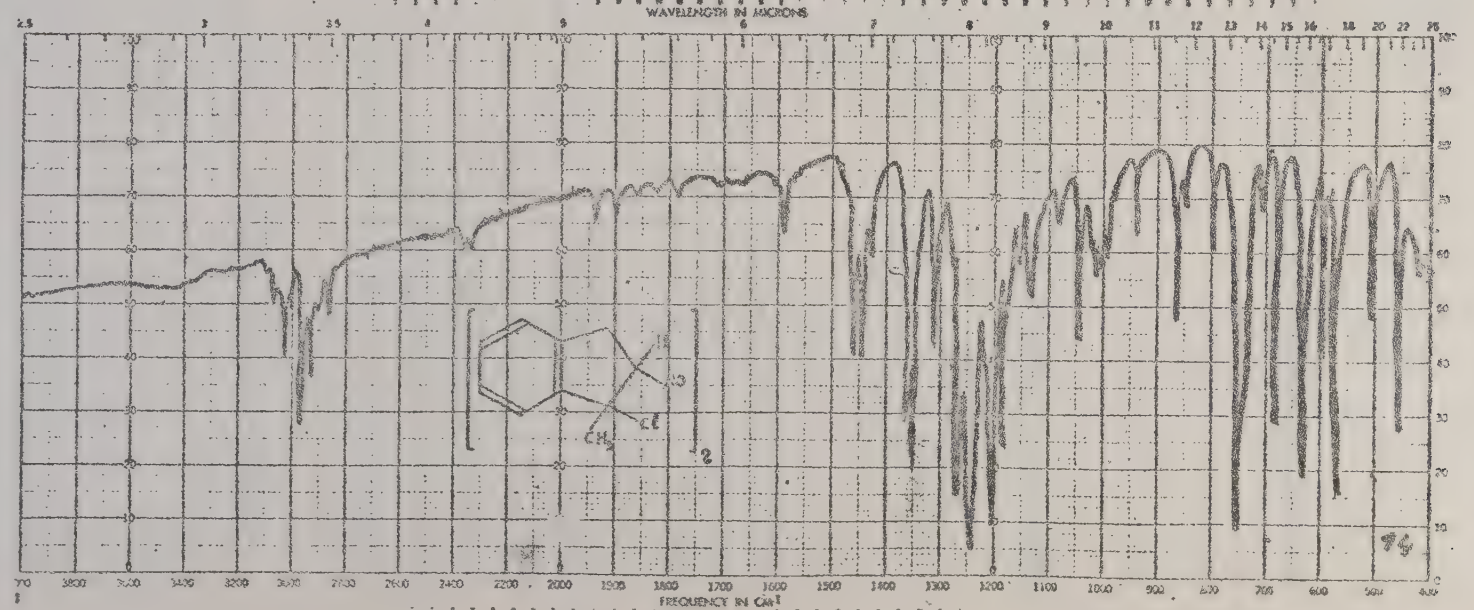
Le méthyl-7 indène ayant trois atomes d'hydrogène adjacents sur le noyau benzénique, la bande γ (C-H) se situe dans son spectre vers 760 cm^{-1}.

Le diméthyl-3-5 indène possède deux atomes d'hydrogène adjacents, donc la bande γ (C-H) correspondante se situe à 810 cm^{-1} et la bande γ (C-H) de l'atome d'hydrogène fixé sur l'atome de carbone 4 se situe vers 900 cm^{-1}.

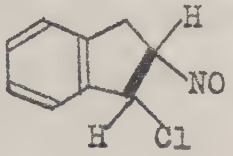
N. B. : Dans ces trois spectres on observe une faible bande à 1700 cm^{-1}, cela est dû à la vibration de valence ν(C=O) (traces des indanones ayant servi à la préparation de ces hydrocarbures et que nous n'avons pas réussi à éliminer complètement).


WAVELENGTH IN MICRONS
FREQUENCY IN Cm⁻¹
H
NO
H
Cl
2
72

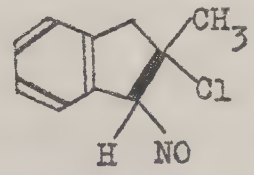

WAVELENGTH IN MICRONS
FREQUENCY IN CM-1
CH3
Cl
NO
H
2
73


WAVELENGTH IN MICRONS
FREQUENCY IN CM-1
NO
CH3
Cl
2
74

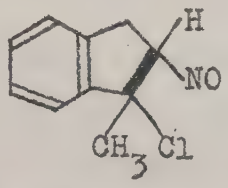
Spectre 12. Spectre infrarouge du nitrosochlorure de l'indène.



Spectre 13. Spectre infrarouge du nitrosochlorure du méthyl-2 indène.

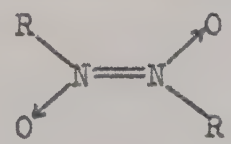


Spectre 14. Spectre infrarouge du nitrosochlorure du méthyl-3 indène.



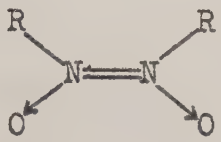
L'étude de ces spectres montre que nos nitrosochlorures obtenus par action du chlorure de nitrosyle sur nos hydrocarbures indéniques n'existent pas sous forme d'oxime chlorée car la bande due à la vibration de valence ν(O-H) est absente de ces spectres. Nous sommes en présence de nitrosochlorures dimérisés car la bande due à la vibration de valence ν(N=O) n'apparaît pas dans le domaine des doubles liaisons entre 1600 et 1700 cm^{-1}. (Rappelons que pour les composés C-nitrosés monomères, on a une double liaison entre l'atome d'azote et d'oxygène, ce caractère de double liaison diminuant quant on passe aux dimères au profit de la liaison N-N).

Nous sommes sans doute en présence de la forme dimère trans



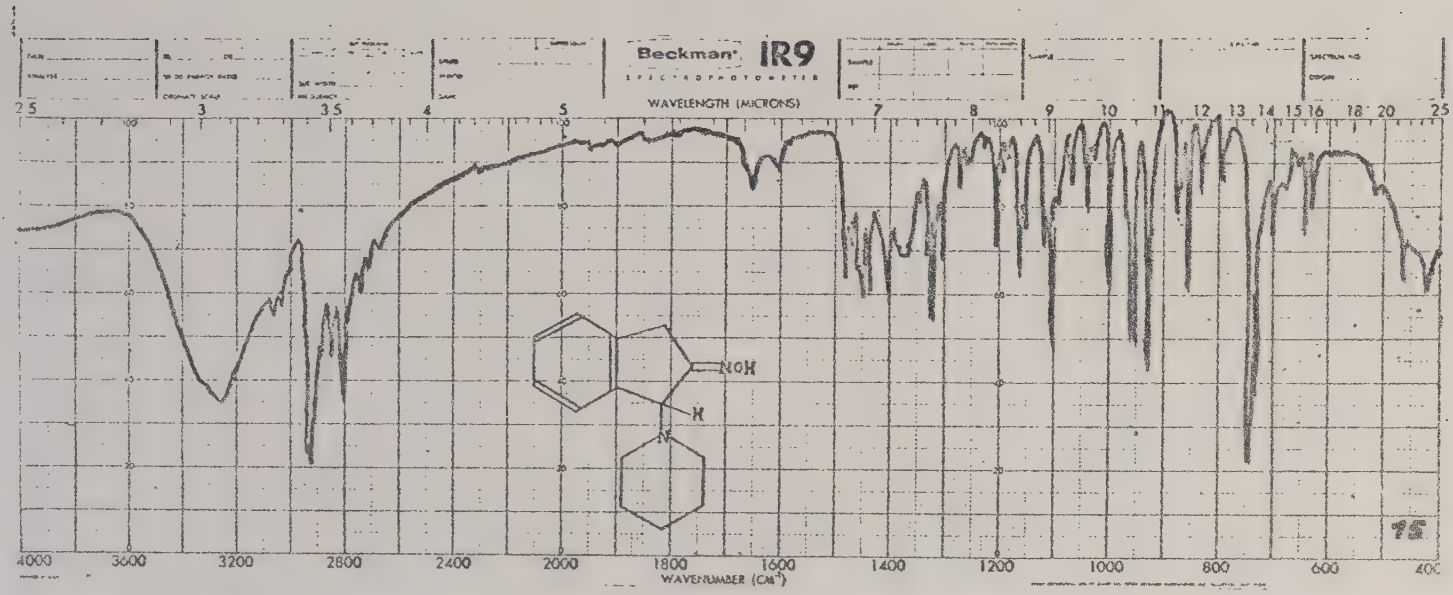
car pour celle-ci, la vibration ν(NO) donne une bande située entre 1200 et 1300 cm^{-1} (Sur nos spectres on a une série de fortes bandes dans cette région et il est assez délicat de se prononcer, toutefois il semble que la bande à 1270-1280 cm^{-1} peut être attribuée à ν(NO)

car cette valeur est très proche des valeurs qu'on trouve dans la littérature pour les vibrations de valence ν(NO) de beaucoup de composés nitrosés dimères aliphatiques)..On peut écarter à priori la forme dimère cis

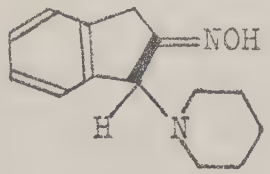


car les composés nitrosés dimères aliphatiques cis donnent deux bandes attribuées à la vibration ν(NO), l'une située entre 1330-1350 cm^{-1} et l'autre à 1400 cm^{-1}, bandes n'apparaissant pas dans nos spectres.

(Signalons que si l'on essaye de construire, avec des modèles moléculaires, ces nitrosochlorures sous forme dimère, la forme trans s'obtient aisément alors que l'on ne peut pas obtenir la forme cis à cause de l'encombrement stérique).


Beckman IR9
WAVELENGTH (MICRONS)
2.5
3
3.5
4
5
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
18
20
25
NOH
H
4000
3600
3200
2800
2400
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
WAVENUMBER (cm⁻¹)

Spectre 15. Spectre infrarouge de la nitrolpipéridine obtenue à partir du nitrosochlorure de l'indène.



En comparant ce spectre avec ceux des nitrosochlorures précédents, nous constatons que les fortes bandes situées dans la région 1200-1300 cm^{-1} et que nous avons attribuées à la vibration ν(N=O) dimère trans ont disparu ; maintenant, par contre, nous avons une très forte bande à 3250 cm^{-1} due à la vibration de valence ν(OH).

On observe aussi à 1600 cm^{-1} une faible bande due à la vibration ν(C=C) et à 1650 cm^{-1} une bande légèrement plus forte due à la vibration ν(C=N).

La bande due à la vibration ν(N-O) doit se situer à 900-920 cm^{-1}.

R E S U M E

Dans le présent travail, nous avons étudié l'action du chlorure de nitrosyle sur l'indène et quelques alkylindènes.

Dans la première partie, nous décrivons les méthodes de préparation des hydrocarbures indéniques sur laquelle est faite notre étude. Ils sont obtenus à partir des indanones-1 et 2 et des méthylindanones-1, soit par hydrogénation directe, soit par réaction de Grignard.

Après avoir mis au point les voies d'accès à nos cétones de départ, nous avons préparé successivement tous les méthylindènes connus, plusieurs diméthylindènes (ceux possédant un groupement méthyle sur l'atome de carbone 3), enfin les éthyl-2 et 3 indènes.

La seconde partie est consacrée à la préparation et à l'étude des nitrosochlorures.

Nous avons voulu connaître la réactivité de la double liaison éthylénique de l'indène et des alkylindènes à l'égard du chlorure de nitrosyle, voir quel était le rôle d'un groupement alkyle en fonction de la position qu'il peut occuper sur le noyau indénique. En réalité notre étude comparative porte essentiellement sur les méthylindènes. Accessoirement nous avons étudié aussi deux éthylindènes.

Nous avons constaté que nous obtenions dans tous les cas, des nitrosochlorures vrais, par détermination chimique et par étude spectrale infrarouge. Ces dérivés obtenus à l'état cristallisés sont des bis-nitrosochlorures.

Leur rendement et leur stabilité dépendent étroitement de la position et d'une manière moins sensible de la nature des groupements alkyle.

Le nitrosochlorure du méthyl-2 indène s'obtient avec un rendement de 70 %. Il a un point de fusion net. Il est très stable et il cristallise en grandes aiguilles. Le nitrosochlorure de l'éthyl-2 indène, s'il s'obtient avec un rendement inférieur (60 %), présente des qualités identiques.

Le nitrosochlorure de l'indène et les nitrosochlorures des méthylindènes ayant leur groupement méthyle, soit en position 1 (atome de carbone saturé), soit sur le noyau benzénique, s'obtiennent avec un rendement voisin de 50 %. Ils sont stables mais difficiles à cristalliser. Ils fondent en charbonnant vers 150º.

Les nitrosochlorures du méthyl-3 indène des diméthyl-indènes dont un des groupements méthyle est fixé sur l'atome de carbone 3 ainsi que de l'éthyl-3 indène, s'obtiennent avec un rendement voisin de 30 %. Ils sont très peu stables et se résinifient très rapidement. Ils se décomposent à une température inférieure à 100º.

Le nitrosochlorure du diméthyl-2-3 indène ne peut être isolé.

De ces résultats, nous pouvons conclure que le groupement méthyle ne joue aucun rôle sur l'addition du chlorure de nitrosyle lorsqu'il n'est pas fixé sur l'un ou l'autre des atomes de carbone participant à la double liaison éthylénique. Par contre, son influence est grande lorsqu'il s'y trouve fixé : sur l'atome de carbone 2, il stabilise le bis-nitrosochlorure et améliore son rendement ; sur l'atome de carbone 3 il a une influence défavorable : le nitrosochlorure obtenu est peu stable et il s'obtient avec un mauvais rendement. Il semble aussi que dans ces deux derniers cas, si on remplace le groupement méthyle par le groupement éthyle, le rendement en nitrosochlorure est légèrement diminué.

Nous avons fait agir la pipéridine et la cyclohexylamine sur les nitrosochlorures obtenus, ce qui nous a permis d'isoler quelques nitrolamines.

Nous avons constaté dans tous les cas, que les nitrolcyclohexylamines s'obtenaient avec un meilleur rendement que les nitrolpipéridines et que la position des groupements méthyle fixés sur le noyau indénique ne jouait aucun rôle ici. Par contre, les rendements diminuent d'une façon sensible quand on passe de l'indène aux méthylindènes puis aux éthylindènes.

L'hydrogénation catalytique des nitrosochlorures nous a conduit aux amino-indanes et nous a permis de vérifier nos hypothèses quant à la fixation du chlorure de nitrosyle sur nos hydrocarbures. L'hydrogénation par le tétrahydruroaluminate de lithium ne nous a pas satisfait.

L'action de la potasse alcoolique suivie d'un entraînement à la vapeur sur les solutions mères de préparation de quelques uns de nos nitrosochlorures mais non sur les bis-nitrosochlorures cristallisés, nous a conduit, avec un mauvais rendement, aux nitro-indènes.

Nous donnons, pour terminer cette étude, une analyse spectrale infrarouge de quelques uns de nos produits.

B I B L I O G R A P H I E

(1) BUNGE (N), Ber., 1871, 4, 289.

(2) TILDEN (W. A.), J. chem. Soc., 1875, 28, 514. J. chem. Soc., 1877, 31, 554.

(3) WALLACH (O.), Ann. chem., 1888, 245, 253. Ann. chem., 1904, 332, 305. Ber., 1895, 28, 1308. Ann. chem., 1904, 336, 1.

(3 bis) DENNSTEDT (M.) et AHRENS (C.), Ber. 1895, 28, 1332.

(4) BAEYER (A.), Ber., 1895, 28, 648 et 1586.

(5) IPATIEV (W.), J. prakt Chem., 1900, 61, 114.

(6) TUOT (M.), C. R. Acad. Sci., 1937, 204, 697.

(7) PERKIN (H.) et PICKLES (S. S.), J. chem. Soc., 1905, 87, 729 et 1724.

(8) KLAGES (A.), Ber., 1902, 35, 2254 et 2315. Ber., 1904, 37, 729 et 1724.

(9) STRAUS (F.) et EKHARD (W), J. Am. Chem., 1925, 444, 146.

(10) PERROT (R.), C. R. Acad. Sci., 1936, 203, 239. Thèse Sciences Paris, 1939.

(11) PERROT (R.) et HOLBEIN (R.), Bull. Soc. chim., 1949, 578 et 690. C. R. Acad. Sci., 1952, 234, 2617. Ann. Sci. Uni. Besançon, 1956, Chimie fas. 2, p. 13.

(11 bis) HOLBEIN (R.), Thèse Sciences Strasbourg, 1953.

(12) PERROT (R.) et WODEY (P.), Bull. Soc. chim., 1951, p. 174 et 797. 1963, p. 106. C. R. Acad. Sci., 1958, 246, 283, 285.

PERROT (R.), WODEY (P.) et BAUDRY (G.), C. R. Acad. Sci., 1958, 246, 617.

(12 bis) WODEY (P.), Thèse Sciences Besançon, 1957.

(13) CABUT (L.), Thèse Sciences Besançon, 1957.

(14) CALVEZ (Y.), Thèse Sciences Besançon, 1960.

(15) VUCHNER (B.), Thèse Sciences Besançon, 1963.

(16) PERROT (R.) et BAUDRY (G.), Bull. Soc. chim., 1958, p. 755.

(17) DOUCET-BAUDRY (G.), Thèse Sciences, Besançon, 1966.

(18) INGOLD (C. K.), Structure and mechanism inorganic Chemistry, 1953, p. 669.

(19) PILOTY (O.), Ber., 1898, p. 456.

(20) LÜTTKE (W.), J. Phys. Rad., 1954, 15, 633.

(21) LÜTTKE (W.), Z. Elektrochem., 1957, 61, 976.

(22) TARTE (P.), Bull. Soc. chim. belges, 1954, 63, 525.

(23) BAMBERGER (E.), Ber., 1899, 32, 1805.

(24) STOERMER (R.) et LAAGE (S.), Ber., 1917, 50, 989.

(25) MARCKWALD (M.), Ber., 1900, 33, 1505.

(26) PECHMANN (V.), Ber., 1893, 16, 517.

(27) MILLER (V.) et RHODE (H.), Ber., 1890, 23, 1883.

(28) BRAUN (J. V.), KRUBER (F.) et DANZIGER (W.), Ber., 1906, 49, 2652.

(29) PARKER (E.), J. chem. Soc., 1957, p. 592.

(30) PACAUD (R.A.) et ALLEN (C.F.), Synthèses organiques, Vol. II, p. 361.

(31) RUZICKA (L.) et PEYER (E.), Helv. chim. Acta, 1935, 18, 676.

(32) MOUSSERON (M.), JACQUIER (R.) et CHRISTOL (H.), C. R. Acad. Sci., 1953, 236 (I), p. 927.

(33) FUSON (R.), J. am. chem. Soc., 1938, 60, 2935.

(34) COLONGE (J.) et WEINSTEIN (R.)., Bull. Soc. chim., 1952, p. 462.

(35) YARBORO (Th.), KARR (C.) et ESTEP (P.), J. chem. Engng. Data, 1961, p. 421.

(36) REISCHTIG (F.) et COHEN (G.), Helv. Chim. Acta, 1940, 23, 907.

(37) MARTIN (E. L.), FIESER (L. F.), Synthèses organiques, Vol. II, p. 501.

(38) PLATTNER (E.), Helv. chim. Acta, 1940, 23, 907.

(39) MILLER (W. V.), Ber., 1890, p. 1897.

(40) GRIGNARD (V.), Bull. Soc. chim., 1901, 25 , 3 , 497.

(41) LEVY (J.), Bull. Soc. chim., 1929, 29, 878.

(42) KLAGES (A.), Ber., 1902, 35, 2640.

(43) PERROT (R.) et ANSART (M.), Bull. Soc. chim., 1945, 12, 763. 1946, 13, 22.

(44) ANSART (M.), Thèse Sciences Lyon, 1951.

(45) SPILKER (R.) et KRAEMER (G.), Ber., 1890, 23, 3276.

(46) DESTAL (H.) et RAFF (R.), Z. phys. Chem., 1936, 32 (B) 417.

(47) Mac IHLINEY (P. C.), J. am. chem. Soc., 1894, 16, 275. 1899, 21, 1084.

(48) PALFRAY (L.), Travail inédit, Mai 1940.

(49) AMAGAT (P.), Bull. Soc. chim., 1927, 41, 940.

(50) MARECHAL (E.), BASSELIER (J. J.) et SIGWALT (P.), Bull. Soc. chim., 1964, p. 1740.

(51) BRAUN (J. V.) et FRIEDSMANN (A.), Ber., 1932, 65, 1680.

(52) KIPPING (F. S.), J. am. chem. Soc., 1953, 77, 1894.

(53) FUSON (R. C.) et WALKER (J. T.), Synthèses organiques, Vol. II, p. 279.

(54) YOUNG (G.), Ber., 1892, 25, 2102.

(55) POSNER et SCHREINER, Ber., 1924, 57, 1127.

(56) DARZENS et LEVY, C. R. Acad. Sci., 1934, 199, 1231. 1935, 200, 469.

(57) MILLER (W. V.) er RHODE (H.), Ber., 1890, 23, 1848.

(58) BRAUN (J. V.), Ber., 1913, 46, 3044.

(59) STOERMER (R.), Ber., 1917, 50, 966.

(60) PERKIN (W. H.), Ber., 1893, 26, 3254.

(61) THIELE (J.), Ann. chem., 1905, 347, 249.

(62) PLÄTTNER (E.), Helv. chim. Acta, 1947, 30, 1320.

(63) STOERMER (R.) et LAAGE (S.), Ber., 1917, 50, 989.

(64) PLÄTTNER (E.), Helv. chim. Acta, 1942, 25, 590.

(65) HOWARD (D.), Ann. Chem., 1953, 25, 1303.

(66) SOKOLOVA (E. B.) et SHEHANOVA (M. P.), Zh. Obshch. Khim.

(67) WHITAKKER (C. W.), LUNDSTROM (F. O.) et MERTZ (A. R.), Ind. Engng. Chem., 1931, 23, 1410.

(68) PERROT (R.) et COLETTE (M.), Bull. Soc. chim., 1967, p. 749.

(69) LIEBERMANN (C.), Ber., 1874, 7, 248.

(70) VIEBÖCK (F.), Ber., 1930, 63, 2818.

(71) PARR (S. W.), J. am. chem. Soc., 1903, 30, 764.

(72) KENNER (G.), J. chem. Soc., 1914, 105, 746.

(73) BRAUN (J. V.), Ber., 1917, 50, 59.

ABREVIATIONS UTILISEES

Ann. Chem. : Annalen der Chemie.

Ann. sci. Uni. Besançon : Annales scientifiques de l'Université de Besançon.

Ber. : Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.

Bull. Soc. chim. : Bulletin de la Société chimique de France.

Bull. Soc. chim. belges : Bulletin des Sociétés chimiques belges.

C. R. Acad. Sci. : Comptes rendus bebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences.

Helv. Chim. Acta : Helvetica Chimica Acta.

Ind. Engng. Chem. : Industrial and Engineering Chemistry.

J. amer. chem. Soc. : Journal of the american chemical Society.

J. chem. Engng. Data : Journal of chemical and Engineering Data.

J. chem. Soc. : Journal of the chemical Society.

J. Phys. Rad. : Journal de Physique et le Radium.

J. prakt. Chem. : Journal für praktische Chemie.

J. Soc. phys. chim. russe : Journal de la Société physico-chimique russe.

Z. Elektrochem. : Zeitschrift für Elektrochemie.

Z. phys. Chem. : Zeitschrift für physikalische Chemie.

Zh. obshch. Khim. Zhurnal obschchei Khimii.

TABLE DES MATIERES

Pages

Introduction 1

PREPARATION ET PROPRIETES DES HYDROCARBURES INDENIQUES

Partie théorique 8

Partie expérimentale 23

Obtention des indanones de départ 23

Préparation des hydrocarbures indéniques ... 31

Indène 31

Méthylindènes 31

Diméthylindènes 38

Ethyl-3 et 2 indènes 44

Préparation et analyse du chlorure de nitrosyle 47

ACTION DU CHLORURE DE NITROSYLE SUR LES HYDROCARBURES INDENIQUES

Partie théorique 49

Méthodes générales d'analyse 60

Partie expérimentale 61

Nitrosochlorures de l'indène 61

Nitrosochlorures des méthylindènes 65

Nitrosochlorures des diméthylindènes 81

Nitrosochlorures des éthyl-3 et 2 indènes .. 92

Etude spectrale infrarouge 97

Résumé 105

Bibliographie 108

Abréviations utilisées 111

DEUXIEME THESE

Propositions données par la FACULTE

Etude spectrale infrarouge de composés organiques possédant le groupement NO.

Vu et approuvé
Besançon le
Le Doyen de la Faculté
des Sciences de Besançon.

R. JACQUEMAIN

Vu et permis d'imprimer
Besançon le
Le Recteur de l'Académie
de Besançon.

Y. PIRONNEAU